

Gewinnung und Eigenschaften von Oxypropylestern der Pektinsäure

VON DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN ZÜRICH
ZUR ERLANGUNG DER WÜRDE EINES
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE
PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

Alexander Vajda

Ungarischer Staatsangehöriger

Referent: Herr Prof. Dr. H. Deuel

Korreferent: Herr Prof. Dr. H. Gessner

Leer - Vide - Empty

**Dem Andenken meiner lieben Eltern
und meinem Onkel Géza Vajda**

Leer - Vide - Empty

Meinen verehrten Lehrern,

Herrn Professor Dr. H. Pallmann, Präsident des Schweizerischen Schulrates, ehemals Vorstand des Agrikulturchemischen Institutes der Eidgenössischen Technischen Hochschule, und

Herrn Professor Dr. H. Deuel, Vorstand des Agrikulturchemischen Institutes der Eidgenössischen Technischen Hochschule,

bin ich für ihr stetes Wohlwollen und ihre wertvollen Ratschläge in fachlichen und persönlichen Angelegenheiten, für ihr Interesse und vielseitigen Anregungen, mit welchen sie mir beim Fortgang der Untersuchungen zur Seite standen, zu bleibendem Dank verpflichtet.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	9
2. KONSTITUTION DER PEKTINSTOFFE	10
3. BESPRECHUNG DER LITERATUR ÜBER PEKTINDERIVATE	12
3,1. Veresterung der Carboxylgruppen	12
3,11. Alkylester	12
3,12. Oxyalkylester	14
3,2. Veresterung der alkoholischen Hydroxylgruppen	15
3,3. Aetherbildung	17
3,4. Formale	18
3,5. N-haltige Derivate	19
4. BESPRECHUNG DER LITERATUR ÜBER 1,2-EPOXYDE	20
4,1. Herstellung	20
4,2. Eigenschaften	23
5. MATERIALIEN UND METHODEN	26
5,1. Gewinnung und Charakterisierung der verwendeten Pektinsäure	26
5,2. Herstellung von Propylenoxyd	27
5,3. Bestimmung von Propylenoxyd und Propylenglykol	30
5,31. Bestimmung von Propylenoxyd	30
5,32. Bestimmung von Propylenglykol	31
5,4. Charakterisierung der Oxypropylester der Pektinsäure	32
6. GEWINNUNG DER OXYPROPYLESTER DER PEKTINSAURE	35
7. EIGENSCHAFTEN DER OXYPROPYLESTER DER PEKTINSAURE	42
7,1. Viskosität	42
7,11. Viskosität der wässrigen Lösungen in Abhängigkeit vom Veresterungsgrad	42
7,12. Viskosität der wässrigen Lösungen des 100 -proz. Esters in Abhängigkeit vom Elektrolytgehalt	43
7,2. Koagulation	44
7,21. Koagulation mit Elektrolyten	44
7,22. Koagulation mit organischen Lösungsmitteln	47
7,3. Gelierfähigkeit	47
8. EINWIRKUNG VON PEKTINASE	48
8,1. Abbauversuche am Oxypropylester der Pektinsäure	48
8,2. Vergleichende Untersuchungen über die Oxypropyl-, Oxyäthyl- und Methylester der Pektinsäure verschiedenen Veresterungsgrades	52
8,3. Koagulation mit Alkohol	56
9. BESPRECHUNG DER UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE	61
10. ZUSAMMENFASSUNG	69
11. LITERATURVERZEICHNIS	71

Leer - Vide - Empty

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

In der umfangreichen Literatur über Pektinstoffe finden sich wenig Arbeiten über Pektinderivate. Die Gewinnung von Derivaten dürfte nicht nur technisch interessant sein, sondern vor allem der Untersuchung physikalisch-chemischer Eigenschaften wertvolle Möglichkeiten bieten.

Bisher wurden einzig die Methylierungsprodukte (Ester, Aether und Glykosid) - hauptsächlich zur Konstitutionsabklärung - sowie die Ester der Salpetersäure (Nitropektin) und Essigsäure (Acetylpektin) eingehender untersucht.

Bei den Pektinstoffen können Carboxylgruppen und sekundäre Hydroxylgruppen zu Derivaten umgesetzt werden. Die Eigenschaften der Derivate hängen von der Art der umgesetzten Gruppe, vom Chemismus des eingeführten Restes und vom Umfang der Reaktion ab und können beträchtlich variieren. Eine vollständige Reaktion aller aktiven Gruppen kann selten erzielt werden, vielmehr geht häufig nur ein Teil der reaktionsfähigen Gruppen eine Umsetzung ein. Doch kann bereits eine Umsetzung geringen Umfanges eine starke Veränderung der Eigenschaften des Produktes bedingen. Ferner ist es ausserordentlich schwierig, polymeranaloge, gut definierte Verbindungen ohne Abbau zu erhalten.

Ziemlich milde Reaktionsbedingungen können bei der Umsetzung der Carboxylgruppen mit Epoxyden eingehalten werden (42). Bei Einwirkung von Epoxyden auf Pektinsäure können polymeranaloge Derivate mit verschiedenem Umsetzungsgrad der Carboxylgruppen hergestellt werden, die im Vergleich zu den verschiedenen mit Methanol veresterten Pektinen ein interessantes Studienobjekt bilden.

In der vorliegenden Arbeit sollen die Carboxylgruppen der Polygalakturonsäure (Pektinsäure) durch Propylenoxyd verestert werden (Fig. 4). Dabei sollen der Reaktionsverlauf verfolgt, die Reaktionsbedingungen untersucht und die Eigenschaften des gebildeten Oxypropylesters untersucht werden.

2. KONSTITUTION DER PEKTINSTOFFE.

Die Pektinstoffe sind im wachstumsfähigen Gewebe höherer Pflanzen verankerte Substanzen, die nach Säureaufschluss extrahiert werden können.

Besonders reich an Pektinstoffen sind Apfeltrester, das Albedo der Citrusfrüchte, Zuckerrüben und die Krone der Sonnenblumen. Die Pektinstoffe bestehen aus D-Galakturonsäure-Bausteinen (62, 224) (Fig. 1), die als D-Anhydrogalakturonsäure in Pyranosekonfiguration α -glykosidisch zwischen den C-Atomen 1 und 4 zu fadenförmigen Makromolekeln verknüpft sind.

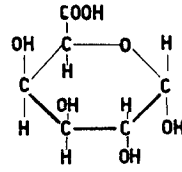
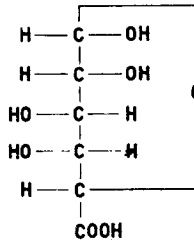
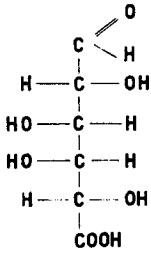
Die Polygalakturonsäure (= Pektinsäure, Fig. 2) ist meist in verschiedenem Ausmasse mit Methanol verestert (= Pektin, Fig. 3). Zusätzlich können die sekundären Hydroxylgruppen, speziell bei Rüben-, Flachs- und Tabakpektin, mit Essigsäure verestert sein. Die Salze des Pektins werden als Pektinate, die der methoxylfreien Polygalakturonsäure als Pektate bezeichnet.

Die hochmolekulare Struktur der Pektinstoffe ist durch polymeranaloge Umsetzungen, durch osmotische Messungen und Bestimmungen mit der Ultrazentrifuge nachgewiesen worden. So erhielten SVEDBERG und GRALEN (226) ein Molekulargewicht von 25 000 - 50 000, SAVERBORN (186) von 40 000 - 400 000, OWENS und Mitarbeiter (167) durch Viskositätsmessungen 23 000 - 71 000 und HENGLEIN und SCHNEIDER (86) ein Molekulargewicht von 20 000 - 200 000. Röntgendiagramme von Fasern und Filmen zeigen, dass die Ketten mehr als bei Stärke und weniger als bei Zellulose gestreckt sind. Bei Natriumpektat entspricht eine Identitätsperiode von $13,1 \text{ \AA}$ drei D-Galakturon-Bausteinen.

Aehnlich konnte gezeigt werden, dass die Pyranoseringe des Makromoleküls in Ebenen liegen, die annähernd einen Winkel von 90° miteinander bilden. Die Rotation um die glykosidischen Bindungen ist beschränkt, und dies erklärt die relative Starrheit der Pektinkette.

SCHNEIDER und Mitarbeiter (194) erhielten durch osmotische und viskosimetrische Messungen an acetonischen Lösungen des Nitropektins eine k_m -Konstante von $6 \cdot 10^{-4}$, die zwischen den k_m -Konstanten der Stärke ($1 \cdot 10^{-4}$) und der Zellulose ($10 \cdot 10^{-4}$) liegt.

In zahlreichen Arbeiten sind die Ergebnisse der Pektin-Untersuchungen zusammengestellt (10, 84, 90, 99, 139, 181, 213).



7.

D-Galakturonsäure

α -D-Galakturonsäure

Fig. 1.

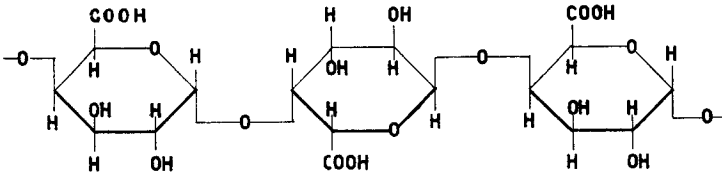


Fig. 2. Polygalakturonsäure = Pektinsäure

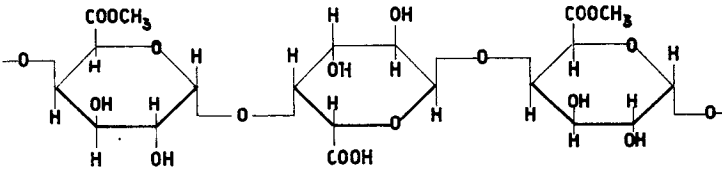
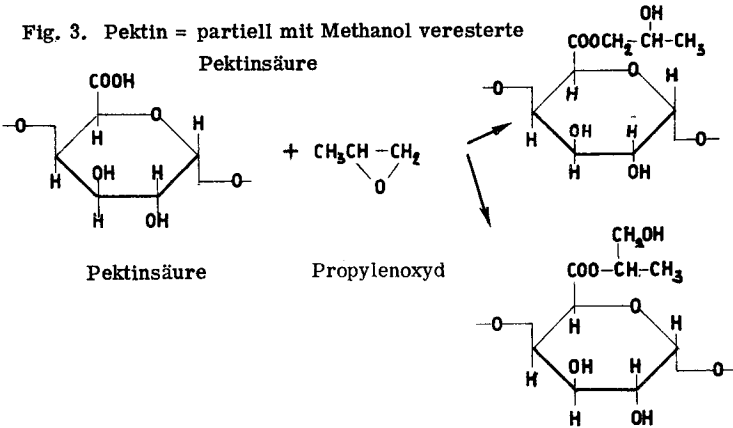


Fig. 3. Pektin = partiell mit Methanol veresterte Pektinsäure



Pektinsäure

Propylenoxyd

Oxypropylester der Pektinsäure

Fig. 4. Reaktion von Pektinsäure mit Propylenoxyd

3. BESPRECHUNG DER LITERATUR ÜBER PEKTINDERIVATE.

Es soll hier ein kurzer Ueberblick über bisher bekannte Pektinderivate gegeben werden. Derivate der D-Galakturonsäure werden dabei nicht besprochen. Auch auf die Umsetzungen an den Aldehydgruppen, die beim Pektin nur in sehr geringer Zahl vorliegen, wird nicht eingegangen.

3,1. Veresterung der Carboxylgruppen.

Pektin oder Pektinsäure wurden oft mit Methylalkohol zu sog. "künstlichen Pektinen" verestert, doch trat immer ein bedeutender Kettenabbau ein. Versuche zur Einführung eines höheren Alkylrestes in die Carboxylgruppe der Polygalakturonsäure haben nicht zu Erfolg geführt. Umsetzungen mit Diazomethan und Diazoäthan sind verschiedentlich beschrieben worden. In den letzten Jahren wurden durch Einwirkung von Epoxyden auf Pektin oder Pektinsäure vollständig veresterte und praktisch nicht abgebaute Pektinsäureester hergestellt.

3,11. Alkylester.

SMOLENSKI und WLOSTOWSKA (209) haben als erste in zugeschmolzenen Röhrchen bei 100°C Polygalakturonsäure mit HCl-haltigem Methanol verestert. Sie erhielten leicht lösliche, abgebaute, nicht reduzierende Verbindungen. BUSTON und NANJI (29) haben auf Ca-pektat Methyloxalat und Methylalkohol und auf Na-pektat Methylsulfat ohne Erfolg einwirken lassen. Dagegen konnten sie aus Ag-pektat mit Methyljodid und Methylalkohol bei 96°C mit 47% Ausbeute ein ziemlich hoch verestertes, gelierfähiges, doch ziemlich abgebautes Produkt erhalten. MORELL, BAUR und LINK (151) liessen auf Polygalakturonsäure trockenen, HCl-haltigen Methylalkohol während 90 Stunden einwirken.

SCHNEIDER und ZIERVOGEL (196) veresterten Nitropektin mit salzsäurehaltigem, wasserfreiem Methanol unter Druck bei 100°C während 8 Stunden. - SCHNEIDER und FRITSCHI (195) erhielten unter ähnlichen Bedingungen mit 2-proz. HCl als Katalysator keinen nennenswerten Abbau des Nitropektins. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, dass das Nitropektin bereits stark abgebaut war.

ONO (162-163) veresterte Silberpektat nach BUSTON und NANJI (29),

erhielt aber noch stärker abgebaute Pektine. - Nach der gleichen Methode stellten BENNISON und NORRIS (9) "künstliche Pektine" durch Einwirkung von Methyljodid und Methylalkohol auf Silberpektat bei 90°C während 16 Stunden her. Auch diese Pektine waren stark abgebaut, und nur in einem Falle (Pektin aus Orangenschalen) konnte eine schwache Gelierung erzielt werden.

LÜDTKE und FELSER (136) gewannen aus Grünflachsstaub ein Pektin mit einem Molekulargewicht von 145 000 - 227 000. Bei Methylierung wurde das Pektin deutlich abgebaut.

DEUEL und WEBER (56) untersuchten die Viskosität wässriger Lösungen von Pektinstoffen und erhielten durch Methylierung starken Kettenabbau.

JANSEN und MACDONNEL (104) beobachteten beim mit Salzsäure-Methanol veresterten Pektin eine sehr langsame Hydrolyse durch Pektinase. JANSEN und JANG (103) veresterten D-Galakturonsäure, Pektin und Alginsäure mit Methanol und minimalen Mengen Salzsäure bei 0°C und 25°C. Pektinsäure reagierte im Gegensatz zu den andern Verbindungen äusserst langsam.

Bei den oben erwähnten Umsetzungen wurde meistens als Nebenreaktion eine Verätherung der sekundären Hydroxylgruppen beobachtet.

BUSTON und NANJI (29) wie auch andere Forscher haben versucht, Pektin oder Pektinsäure mit Aethanol oder höheren Alkoholen zu verestern. Man konnte nur schwer Pektinsäureäthylester oder andere Alkylester höheren Veresterungsgrades herstellen. Sterische Hinderung kann kaum von Einfluss sein, da die Carboxylgruppe auch mit drei- und mehrgliedrigen Oxyalkylresten umgesetzt werden kann.

Verschiedene Methylierungen sind mit Dimethylsulfat und Diazomethan ausgeführt worden. HINTON (92) erhielt ein gelierfähiges Präparat bei Verwendung von Dimethylsulfat als Veresterungsmittel. - NEUKOM (156) stellte für Gelierversuche mit Diazomethan und Diazoäthan höher veresterte Präparate her. Mit Diazomethan erhielt er gleiche Veresterungsgrade wie bei Alginsäure, dagegen reagierte Alginsäure mit Diazoäthan bedeutend besser. Auch NEUKOM beobachtete einen starken Abbau der Pektin- und Alginsäure und eine starke Zunahme der Methoxylgruppen, was wahrscheinlich einer Verätherung an den Hydroxylgruppen zuzuschreiben ist. Eingehende Versuche über die Einwirkung von Diazomethan haben HEEN (83) und LUCAS und STEWART (132) an Alginsäure ausgeführt. -

Aehnliche Untersuchungen an Pektinstoffen zeigten, dass diese bei -20°C ohne Abbau vollständig verestert werden können (DEUEL, HUBER und LEUENBERGER, (47) und VOLLMERT (233)).

NEUKOM (156) hat, wie bereits kurz erwähnt, den Aethylester der Pektinsäure durch Einwirkung von Diazoäthan hergestellt. - Durch Einwirkung von Dichlor-diäthylsulfid (Yperit) auf wässrige Na-pektinatlösungen lassen sich Monoester oder Diester, bifunktionell vernetzte Derivate, herstellen (DEUEL und NEUKOM (51)). Es kann die Bildung fester Gele beobachtet werden.

Andere Veresterungen der Pektinstoffe, mit Ausnahme der Umsetzungen mit Epoxyden, sind nicht bekannt.

3,12. Oxyalkylester.

Pektinstoffe lassen sich in wässriger Lösung mit Epoxyden, wie Aethylenoxyd, Epichlorhydrin, Glycid etc., leicht verestern. DEUEL (42) hat Bildung und Eigenschaften der Oxyäthylester der Pektinsäure ausführlich beschrieben. Hochpolymere Pektinsäure wird bedeutend rascher verestert als die monomere D-Galakturonsäure. Der Abbau der Makromolekel während der Veresterung ist bei geeigneten Reaktionsbedingungen sehr gering.

Bei zunehmender Veresterung der Pektinsäure mit Aethylenoxyd nimmt die Löslichkeit in Wasser zu und die Koagulationsempfindlichkeit gegenüber Elektrolyten ab. Das hochveresterte Derivat ist weitgehend koagulationsunempfindlich (1). Ferner wird eine Zunahme der Viskosität (52) und des Quellungsvermögens (46) beobachtet, was auf eine Streckung der Fadenmolekel zurückgeführt werden kann. Die Stabilität des Glykolesters gegenüber Alkalien und Säuren ist ähnlich derjenigen des Methylesters. Der Ester wird durch das Enzym Pektase nicht verseift. Auch Pektinsäuredioxypropylester (Glycerinester), der durch Einwirkung von Glycid auf Pektinsäure hergestellt wurde (42), wird weder durch Pektase noch durch andere Lipasen verseift. Das Enzym Pektinase spaltet die Polygalakturonsäurekette des Oxyäthylesters umso rascher, je geringer der Veresterungsgrad ist.

NEUKOM (156) beschreibt die Vernetzung von Pektinsäure durch Reaktion mit dem Diepoxyd Erythritdioxyd zu Hauptvalenzgelen. Hochmolekulare Verbindungen mit cis-ständigen Hydroxylgruppen bilden nach DEUEL, NEUKOM und WEBER (53, 54) mit Borsäure sog. Didiol-Borsäure-Komplexe. Es

entsteht ein dreidimensionales Netzwerk, bei welchem die Boratome als "Brückenatome" zwischen den Kettenmolekülen zu betrachten sind. Auch der Dioxypropylester (Glycerinester) der Pektinsäure (42) und der Polymannuronsäure (229) gelieren in genügend konzentrierten Lösungen (von 5% aufwärts) durch Zugabe von Borsäure.

STEINER (222) liess auf Pektinsubstanzen Epoxyde unter ähnlichen Bedingungen wie auf Alginsäure (vgl. 219, 220, 221) einwirken.

3.2. Veresterung der alkoholischen Hydroxylgruppen.

Ueber die Veresterung der alkoholischen Hydroxylgruppen der Pektinstoffe mit anorganischen und organischen Säuren sind verschiedene Untersuchungen ausgeführt worden. Es können Umsetzungen entweder an einem oder an beiden Hydroxylgruppen erfolgen. Sekundäre Hydroxylgruppen sind bedeutend reaktionsträger als primäre. Bei der Zellulose wurde z.B. festgestellt, dass die primären Hydroxylgruppen 200 mal besser reagieren als die sekundären (136). Neben der natürlichen Reaktionsbereitschaft hängt die Substitution bei Hochpolymeren wesentlich von sterischen Momenten ab und ändert sich in jeder Phase der Reaktion.

Als erstes Pektinderivat hat man die Nitrate (Nitropektine) hergestellt. So schreibt BRACONNOT (25) im Jahre 1833: "Pectin löst sich in concentrirter Salpetersäure zu einem Schleim auf, auf welchem Wasser reichlich eine im schwachen Ammoniak gänzlich lösliche Materie niederschlug, welche nichts anderes als Pectinsäure war". - SMOLENSKI und PARDO (210) erhielten durch Nitrierung mit rauchender Salpetersäure das in Wasser unlösliche und in Lauge lösliche Di-nitrat. Sie haben den Ester mit Ammonsulfid wieder zu Polygalakturonsäure mit einem Molekulargewicht von ca. 2000 verseift.

HENGLEIN, SCHNEIDER, BOCK und ihre Mitarbeiter (18, 19, 86, 191, 192, 193, 194, 195) haben ausführliche Arbeiten über Nitropektine ausgeführt. Sie haben beobachtet, dass der Abbau der Makromolekel bei Nitrierung mit konz. HNO_3 , ohne Schwefelsäure, gering ist. Die Nitriersäure kann man auch direkt auf das pektinhaltige Pflanzenmaterial einwirken lassen. Im letzteren Fall erhält man aber sehr stark abgebaute, in Nitriersäure lösliche Präparate. Die Nitrierungen wurden als Funktionen der Temperatur, der Reaktionsdauer und des Wassergehaltes untersucht. Viskosimetrische und osmotische Messungen

in acetonischer Lösung wurden zur Charakterisierung der Kettenlänge und des Molekulargewichtes parallel mit Nitrozellulose und Nitrostärke ausgeführt. - SPEISER und EDDY (214) stellten mit roter rauchender Salpetersäure während einer Stunde bei 0°C unter starkem Rühren nur wenig abgebaute Nitropektine her, es wurden aber etwa 30% des Methylesters verseift. Mit Toluol konnten sie aus der acetonischen Lösung Fraktionen verschiedenen Molekulargewichtes fällen. - SCHLUBACH und HOFFMANN-WALBECK gelang (189) eine schonende Nitrierung mit Salpetersäureanhydrid und Natriumfluorid als Katalysator. - OBST (161) verwendet Nitropektin als Emulgator und Klebstoff. - BOEHM (20) und SNEELMANN und SAVERBORN (211) fanden für Pektinfäden negative, für Pektin in Wasser positive und für Nitropektin in Aceton negative Strömungsdoppelbrechung. Die Stärke der Doppelbrechung hängt vom Methoxygehalt ab. - SAVERBORN (186) bestimmte mit Hilfe der Ultrazentrifuge Molekulargewichte der Nitropektine.

BERGSTROM (12) und KARRER, KONIG und USTERI (111) haben mit Schwefelsäure Pektinstoffe verestert. Diese weisen im Gegensatz zu Pektinen, die blutstillend wirken (40), Heparinwirkung auf.

HENGLEIN und Mitarbeiter (85) haben Phosphorsäureester der Pektinstoffe geringen Veresterungsgrades durch Umsetzung mit Phosphoroxychlorid in Chloroform hergestellt.

Zur Veresterung der Hydroxylgruppen wurden wiederholt mit Monocarbonsäuren Acylierungen durchgeführt. Dicarbonsäuren und andere Verbindungen, die eventuell eine Vernetzung der Makromolekel bewirken könnten, wurden bisher nicht verwendet (z.B. Phosgen, Oxalylchlorid, Phthalsäureanhydrid).

SCHNEIDER und ZIERVOGEL (196) stellten Formylpektin aus Nitropektin her. Diese Reaktion führte aber nur zu abgebauten Mischestern. - SMOLENSKI und PARDO (210) beschrieben als erste ein Diacetat. Sie erhitzen Pektin mit Essigsäureanhydrid, Essigsäure und Schwefelsäure und erhielten ein abgebautes Derivat, dessen Na-Salz wasserlöslich sei. SCHNEIDER und ZIERVOGEL (196) lösten Nitropektin in Essigsäureanhydrid, dem 1% Schwefelsäure zugesetzt war, und erhielten abgebaute Acetate. - Sehr bewährt hat sich die Acetylierung in Gegenwart von Formamid als Dispergierungsmittel (HÜBLER (101)), da Pektin in Formamid löslich ist.

CARSON und MACLAY (32,33) stellten mit einer Essigsäureanhydrid-Pyridin-Formamid-Mischung vollständig veresterte Acetylderivate her, deren Methoxylgehalt und Kettenlänge sich von den Ausgangspräparaten kaum unterschieden. - Während die hochveresterten Pektinacetylderivate wasserunlöslich waren, ist nach SOLMS (212) Pektinsäure bis zu einem Acetylierungsgrad von 75% wasserlöslich. Nach neueren Untersuchungen (212) ändern sich viele Eigenschaften der Pektinsäure bei der Acetylierung der sekundären Hydroxylgruppen in ähnlicher Weise wie bei der Veresterung der Carboxylgruppen mit Methanol. - Während hochacetylierte Pektinsäure feste Gele bildet, geht die Gelierfähigkeit der Pektine bei Einführung weniger Acetylgruppen (212) verloren. - BERGLUND (10, 11) stellt aus acetylhaltigen Rübenpektinen gellierfähige Produkte her, indem er mit 1-proz. HCl bei 50°C bevorzugt die Acetylgruppen abspaltet. - Verschiedene Forscher (84, 87, 173, 10, 63, 64, 231, 233, 154) untersuchten eingehend den Acetylgehalt des Rübenpektins. - WASSERMANN (236) hat Alginsäure mit Carbomethylen ohne Abbau der Makromolekel acetyliert. Die gleiche Methode wurde für Pektin noch nicht angewendet.

Derivate höherer Fettsäuren haben CARSON und MACLAY (32) hergestellt. Mit Säureanhydriden und Pyridin erhielten sie das Dipropionat und Dibutyrat. Durch Säurechloride gewannen sie das Laurat, Myristat, Palmitat und Benzoat, bei denen jedoch wegen sterischer Hinderung keine vollständige Veresterung erzielt wurde. Diese Ester lösen sich langsam in wässrigem Alkali. Das Benzoat ist eine hornartige, harzartige Masse, völlig unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

3.3. Aetherbildung an den Hydroxylgruppen: Methyläther.

Die Umsetzung der Hydroxylgruppen zu Methyläthern ist fast ausschliesslich für die Konstitutionsermittlung nach den üblichen Methoden (vgl. HOSTETTLER (98)) angewendet worden (HIRST und JONES (95), BEAVEN, JONES und SMITH (8), LEVENE, MEYER und KUNA (127)). Dabei dürften im allgemeinen die Halbacetal-Hydroxylgruppen leichter umgesetzt werden als die sekundären Hydroxylgruppen.

LUCKETT und SMITH (133-135) haben Pektinsäure vollständig methyliert und nach Hydrolyse und Oxydation der Bruchstücke die Konstitution des Moleküls abgeklärt.

3,4. Formale.

An die sekundären alkoholischen Hydroxylgruppen kann Formaldehyd angelagert werden. Die Reaktion kann in wässriger Reaktionslösung, mit Säure als Katalysator, ausgeführt werden.

Ueber diese Reaktionen wurden früher, hauptsächlich auf Grund ähnlicher Verbindungen des Formaldehydes mit Stärke (173), Eiweiss, Zellulose (185, 188, 242) und Polyvinylalkohol (109), vereinzelt Beobachtungen gemacht. CLASSEN (35) erwähnt in einer Arbeit, dass Pektinstoffe Formaldehydverbindungen eingehen. - KURBATOW (122) erwähnt, dass Johannisbeersäfte durch minimale Mengen Formaldehyd gelieren. - HAVERLANDER (81) und BAKER (3) beschäftigen sich mit der Herstellung von Kunstharzen aus Pektin durch Einwirkung von Formaldehyd. - BAKER und GOODWIN (4) benützen Formaldehyd zur Vermeidung von Pektinverlusten beim Auslaugen von Trestern.

Die Additionsreaktion zwischen den sekundären alkoholischen Hydroxylgruppen des Pektins und Formaldehyd wurde ausführlich von DEUEL (41, 44) untersucht. Er beschreibt diese Reaktion in Gegenwart von Wasser unter verschiedenen Bedingungen.

Die Bildung von Formaldehyd-Pektinstoffen erfolgt bei 40°C und höher. Als Katalysatoren können Mineralsäuren verwendet werden, die eine Umsetzung bei Zimmertemperatur ermöglichen. Die beiden sekundären Hydroxylgruppen beteiligen sich nur zum Teil an der Reaktion, die Carboxylgruppen der Polygalakturonsäure nehmen daran überhaupt nicht teil. Die Reaktion selbst ist reversibel. Es entstehen Halbacetale ($=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2\text{OH}$; Methylolgruppen) oder Acetale ($=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{}$; Methylenbrücken). Es können intra- oder intermolekulare Methylenbrücken vorhanden sein.

Bei der Wahl der Reaktionsbedingungen muss die Möglichkeit eines Kettenabbaus berücksichtigt werden, da sowohl bei der erhöhten Temperatur, als auch in Gegenwart von Mineralsäure eine Hydrolyse der glykosidischen Bindungen eintreten kann. Die Formaldehyd-Pektinstoffe sind gegenüber verdünnten Alkalien bei Zimmertemperatur sehr beständig. Hingegen wird an die Pektinstoffe gebundener Formaldehyd beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren leicht abgespalten. Diese Reaktion ermöglicht die quantitative Bestimmung des gebundenen Formaldehyds.

Die ursprünglich wasserunlösliche Pektinsäure wird durch die Einfüh-

rung von Methylolgruppen wasserlöslich; durch längere Behandlung mit Formaldehyd geht die Löslichkeit schon bei geringer Anzahl von Methylenbrücken merkbar zurück, und das Produkt ist nur noch in heissem Wasser löslich. Lässt man den Formaldehyd genügend lange einwirken, bekommt man in Wasser unlösliche Vernetzungsprodukte. Die Kondensation wird durch die Gegenwart von Harnstoff sehr stark beschleunigt.

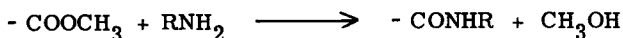
Die heisswasserlöslichen Formaldehyd-Pektinstoffe ergeben bei Abkühlung feste, thermoreversible Nebenvalenzgele. Dagegen sind die in Wasser unlöslichen Präparate kaum quellbare Hauptvalenzgele, die neben den Methylenbrücken auch noch durch Polyoxymethylenbrücken vernetzt sind. Letztere sind bei Zimmertemperatur gegenüber Alkalien beständig.

Da die primären Hydroxylgruppen rascher mit Formaldehyd reagieren, erhält man im Gegensatz zum Pektin mit Lichenin und Zellulose eine bedeutend raschere Umsetzung.

Alginsäure (Polymannuronsäure) besitzt sekundäre Hydroxylgruppen an den Kohlenstoffatomen 2 und 3 in cis-Konfiguration. Man erhält hier keine wasserlösliche Formaldehyd-Alginsäure, und auch eine Vernetzung ist viel schwieriger zu erreichen als bei der Pektinsäure.

3,5. N-haltige Derivate.

CARSON (30, 31) beschreibt die Herstellung von einigen n-Alkylamiden von Pektinsäure nach dem Reaktionsschema:



Er löste hochverestertes Pektin nach der Methylierung während vier Stunden unter starkem Rühren in wasserfreien Alkylaminen auf, fügte dem Reaktionsgemisch noch einmal Alkylamin zu und liess dieses während einigen Tagen mit dem möglichst vollständig veresterten Pektin reagieren. Er stellte Alkylamide des Pektins mit Aethyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, n-Hexyl- und n-Octylamin her. Je kürzer der Alkylrest ist, umso rascher und vollständiger verläuft die Reaktion.

Die drei niedrigsten Alkylamide des Pektins resp. der Pektinsäure sind wasserlöslich und geben wenig viskose Lösungen. Sie lösen sich in Formamid,

quellen in Alkohol und in aliphatischen Aminen, sind aber unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Hexyl- und Octylamide der Pektinsäure sind in Wasser und in organischen Lösungsmitteln unlöslich und quellen in Formamid.

Die Reaktion verlief mit Pektin (freie Carboxylgruppen) viel schlechter als mit methyliertem Pektin. Auch mit letzterem konnte keine vollständige Umsetzung erzielt werden.

Die gewonnenen Amide waren nicht gelierfähig.

BRYANT (28) hat Pektin durch Behandlung mit Ammoniak in Alkohol in das Säureamid übergeführt. Die erhaltenen Derivate sollen Gelierfähigkeit besitzen. - DEUEL und NEUKOM (50) haben Pektin und Aethylendiamin zu monosubstituierten Derivaten umgesetzt. Sie erhielten hochmolekulare Ampholyte, die teilweise Eiweisscharakter aufweisen. Die freien Carboxylgruppen waren durch freies Aethylendiamin neutralisiert. Die Derivate besitzen einen isoelektrischen Punkt, bei dem Ausflockung eintrat. Sie reagieren sehr leicht mit Formaldehyd und Glyoxal unter Bildung von Methylen- bzw. Aethylenbrücken. - MICHEEL und DÖRNER (150) gelang die Herstellung von Peptidbindungen zwischen den Carboxylgruppen des Pektins und den Aminogruppen von Eiweissen. Sie veresterten zunächst das Pektin möglichst vollständig mit Methanol und führten das stark abgebaute Produkt in das Hydrazid über. Durch Einwirkung von salpetriger Säure wurde daraus das Azid erhalten, das dann leicht mit Aminogruppen reagierte. Die komplizierten Reaktionsprodukte, die bisher nur ungenau charakterisiert wurden, dienten immunologischen Versuchen.

4. BESPRECHUNG DER LITERATUR UEBER 1,2-EPOXYDE.

4.1. Herstellung.

Die Epoxyde, hauptsächlich aber das Aethylenoxyd, haben heute eine ausserordentliche Bedeutung erlangt. Prinzipiell gewinnt man die Epoxyde nach drei Verfahren:

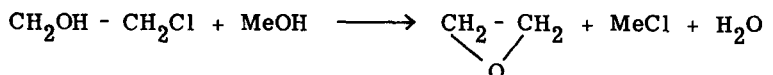
a. Aus Halogenhydrinen, meistens Chlorhydrinen, durch Abspaltung von Halogenwasserstoff mittels Alkali- oder Erdalkalihydroxyden.

b. Durch milde Oxydation von ungesättigten Verbindungen oder Alkylhalogeniden (Benzopersäure, Phthalmonopersäure, H_2O_2 etc.).

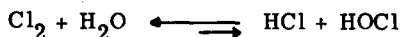
c. Aus ungesättigten Verbindungen durch katalytische Oxydation.

Anfangs der dreissiger Jahre wurde die katalytische Oxydation von der Firma DU PONT DE NEMOURS (vgl. LENHER 123-126) ausgearbeitet und heute allgemein angewendet.

Die Reaktion aus Halogenhydrinen mit Basen verläuft unter Halogenid- und Wasserabspaltung nach folgendem Schema :



Das hiezu verwendete Halogenhydrin wird durch Einwirkung von Halogen und Wasser auf ungesättigte Verbindungen erhalten. Die gebildete unter-chlorige Säure



wird an die Doppelbindung addiert. Durch Rühren, grosse Verdünnung etc. erreicht man, dass das Gleichgewicht von links nach rechts verschoben wird und nicht HCl, sondern HOCl mit den ungesättigten Verbindungen reagiert.

Im Jahre 1854 stellte BERTHELOT (13) als erster Epichlorhydrin dar. Er liess auf Aetzkali das Produkt, das er beim Einleiten von Chlorwasserstoff in Glycerin erhielt, einwirken. REBOUL (177) wiederholte genau den BERTHELOT'schen Versuch. - WURTZ (243) synthetisierte Aethylen- und Propylenoxyd aus den entsprechenden Glykolhydrinen mittels KOH. - OSER (165) erhielt Propylenoxyd auf ähnliche Weise aus 1-Chlorpropanol-(2). - SCHEITZ (187) erhitzte Glykolchlorhydrin mit Glykolmononatrium auf 130-150°C und führte die Reaktion in der Gasphase aus. - BRESLAUER (26) beobachtete, dass, wenn er Glyzidacetat mit Natronlauge verseifte, der Epoxydring nicht gespalten wurde, wohl aber mit KOH. Er erklärt den Grund damit, dass das gebildete Natriumazetat hygroskopischer ist als Kaliumazetat und daher das zur Hydrolyse des im statu nascendi befindlichen Epoxyds notwendige Wasser abzubinden vermag. - Mit Bariumoxyd in absolutem Aether machte HANRIOT (79) aus Glycerinmonochlorhydrin Glycid. Bessere Ausbeuten erhielt BIGOT (14) mit metallischem Natrium in absolutem Aether. - HENRY (88) synthetisierte Propylenoxyd aus 2-Chlorpropanol-(1) und konzentrierter Kalilauge. - NEF (153) liess ein Gemisch von Chlorhydrin und Alkohol zu einer alkoholischen Aetzkali-Lösung fliessen und erhielt eine 67-proz. Ausbeute. -

NIVIERE (159) verbesserte die Methode von BIGOT (14), SMITH (203) diejenige von NEF (153). Letzterer neutralisierte nach beendeter Reaktion die alkalische Epoxydlösung und verhinderte so, dass durch die Hitze bei der Rektifikation der Epoxydring durch das Alkali aufgespalten wird. - RIDER und HILL (180) stellten aus Glycerinmonochlorhydrin in absolutem Aether mit metallischem Natrium Glyceringlycid her. - DOMINIK und BARTKIEWCZOWNA (58) stellten Aethylenoxyd mit NaOH und Ca(OH)_2 aus Chlorhydrin her und erhielten mit Ca(OH)_2 eine 90-proz. Ausbeute der Theorie. - MOREU und DODE (152) neutralisierten zuerst das Chlorhydrin mit CaCO_3 und synthetisierten das Epoxyd bei höheren Temperaturen mit Kalkmilch.

PRILISCHAJEW (174, 175), BAEYER (2) und andere Forscher (120, 239) erhielten durch neutrale, milde Oxydation von ungesättigten Verbindungen mit Benzoepersäure bei 0°C bis Zimmertemperatur verschiedene Epoxyde. Die Reaktionen verliefen nicht eindeutig. - Später verwendeten BÖHME und andere (20, 21, 22, 68, 179) für präparative Zwecke die leichter herstellbare Phthalmonopersäure statt Benzoepersäure für die Oxydation der Aethylen Doppelbindung. - STÜRZINGER (223) benützte zu ähnlichen Zwecken auch statt H_2O_2 Phthalmonopersäure zur peroxydischen Oxydation von 1,4-Tetramethylbutadien und anderen ungesättigten Verbindungen. Er gab in seiner Arbeit eine Zusammenstellung über die Reaktionen der Epoxyde und über die Veröffentlichungen von TIFFENAU und Mitarbeitern.

LENHER (123, 124, 125) untersuchte als erster die katalytische Oxydation von ungesättigten Verbindungen zu Epoxyden. Er beschrieb die homogene Gasreaktion zwischen Aethylen und Sauerstoff und erhielt bei Temperaturen bis ca. 300°C mit verschiedenen Katalysatoren Aethylenoxyd und Formaldehyd als Hauptprodukte. Bei höheren Temperaturen entstehen Gemische von den verschiedensten Oxydationsprodukten. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional mit der dritten Potenz der Aethylenkonzentration und unabhängig von der Sauerstoffkonzentration. - FRANÇON (73) benützte Sb, Pb, Ag, Ni, Sn und As als Katalysatoren und leitete neben Aethylen und Luft noch CO_2 , H_2 und Wasserdampf in den Reaktionsraum. - HECKER (82) fand mit Silberkatalysatoren mit kleinen Mengen Mangan als Aktivatoren die beste Ausbeute. DREYFUS (61) benützte besonders Silber und hauptsächlich die Elemente der ersten Nebenreihe des periodischen Systems als Katalysatoren. - In den zahlreichen Patenten werden fast alle Metalle auf verschiedenen Trägern als Katalysatorem verwendet. Druck, Temperatur, Kreislauf, Dosierung der Ausgangs-

stoffe, Entfernung der Nebenprodukte, Absorption der Endprodukte etc. werden geändert. Es sind Ausbeuten bis 95 % erwähnt. Auch durch dunkle elektrische Entladung oder durch Ultraviolett- und α -Strahlen lässt sich die epoxydische Oxydation der Alkylengruppe aktivieren (125, 80). Weitere Literatur über die katalytische Oxydation vgl. SCHMID(190).

4,2. Eigenschaften.

Die einfachsten Epoxyde sind diejenigen der Alkylreihe. Bei 1,2-Epoxyden sind α -ständige Kohlenstoffatome durch eine Sauerstoffbrücke verbunden. Diese heterocyclischen Verbindungen besitzen Dreiringstruktur und sind durch die damit bedingten Spannungsverhältnisse ausserordentlich reaktionsfähig. Unter Aufspaltung des Epoxydringes reagieren sie mit anorganischen Säuren und Salzen und mit den meisten organischen Verbindungen. Man erhält z.B. eine Umsetzung von Epoxyden mit Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Säuren, Säurehalogeniden, stickstoffhaltigen Basen, organischen Schwefelverbindungen, heterocyclischen Kohlenwasserstoffen usw. Auch die Reaktionen nach Reformatzky, nach Grignard und nach Friedel-Crafts kann man bei Epoxyden anwenden. Im folgenden sollen nur einige Reaktionen mit niedermolekularen Säuren und mit hochmolekularen Verbindungen besprochen werden.

WURTZ (244, 245) stellte als erster aus Aethylenoxyd und Eisessig, resp. Acetanhydrid, Glykolmonoacetat, resp. Glykoldiacetat her. Die Umsetzung von Essigsäure und Acetanhydrid mit Epichlorhydrin erfolgt ohne Katalysator nur bei hohen Temperaturen, während sie nach KNOEVENAGEL (118) mit Eisenchlorid als Katalysator schon bei Zimmertemperatur durchgeführt werden kann. - Auch Schwefelsäure dient in manchen Fällen als Katalysator (105). - ROMBOURGH (184) führte Benzoesäureanhydrid mit Epichlorhydrin in Tribenzolhydrin über. - WEINSCHENK (238) setzte Phtalsäureanhydrid in Gegenwart von kleinen Mengen tertiärer Amine mit Epichlorhydrin zu Chlormethylglykolphtalsäureester um. - STEIMMIG und ULRICH (217, 218) erhielten aus organischen Säuren und Säureanhydriden, mit Alkalisalzen der entsprechenden Säuren als Katalysatoren, Glykolmonoester (Oxyalkylester). - LOEHR (138) stellte mit Aethylenoxyd und Ameisensäure Aethylenglykoldiformiat, mit Propylenoxyd und Essigsäure Propylenglykoldiacetat und mit Aethylenoxyd und Benzoesäure Aethylenglykoldibenzoat her. Mit H_2SO_4 , $NaHSO_4$ und anderen Katalysatoren erhielt der Autor bei höheren Temperaturen einheitliche, nicht polymerisierte Produkte. In früheren Versuchen (129) stellte er auf ähnliche

Weise mit Ameisen-, Essig-, Butter-, Croton-, Malein- und Benzoesäure und einem Äquivalent Epoxyd bei relativ hohen Temperaturen Polyalkylenglykol-ester her, dabei verwendete er als Katalysator H_2SO_4 , H_3PO_4 und saure Salze. - Während Essigsäure und Monochloressigsäure nach HIBBERT und GREIG (89) normale Halbester liefern, gaben Di- und Trichloressigsäure mit 1,2-Epoxyden die entsprechenden 1,3-Dioxolan- und Metadioxanderivate. - KIPRIANOV und KIPRIANOV (114, 115, 116) haben Aminosäuren mit Epoxyden in wasserfreier Reaktionsmischung umgesetzt. - FRAENKEL-CONRAT, OLCOTT und COOPER (72) liessen Fettsäuren und Aminosäuren bei Zimmertemperatur in wässriger Lösung mit Epoxyden reagieren. Dabei wurden die dissoziierten Carboxylgruppen dieser Säuren leicht umgesetzt. Dagegen verläuft die Reaktion mit Aminogruppen besser, wenn diese ungeladen sind.

FRUCHOT (228) stellte durch Einwirkung von Epichlorhydrin auf Acetylchlorid Acetodichlorhydrin her. - HOFMANN (97) führte Reaktionen zwischen Epoxyden und Phosgen in Gegenwart tertiärer Basen als Katalysatoren durch. - GUSTUS und STEVENS (77) fanden, dass Acetyljodid schon bei $-80^{\circ}C$ sehr heftig mit Äthylenoxyd unter Bildung von Essigsäure- β -jodäthylester reagiert. Acetylchlorid reagiert bei $-80^{\circ}C$ nicht, während es sich beim Schütteln am Tageslicht explosionsartig mit dem Äthylenoxyd umsetzt. Bei beiden Reaktionen wirken kleine Mengen der entsprechenden Halogene oder Halogenwasserstoffsäuren sehr beschleunigend.

Auch an hochmolekularen Verbindungen wurden verschiedene aktive Gruppen mit Epoxyden umgesetzt. Nach einem Patent der FARBENFABRIKEN vorm. Fr. BAYER AG (67) gelang die Verätherung von Zellulose und Zellulosederivaten mit Epoxyden mit und ohne Katalysator und man erhielt bedeutend reaktionsfähigere Produkte. Diese behalten teilweise ihre Originalstruktur, sie weisen grosse Quellbarkeit in Wasser und organischen Lösungsmitteln auf, oder sind in diesen löslich. Man acetylierte und nitrierte ferner die Oxyalkyläther der Zellulose und erhielt viskoseähnliche Produkte. Diese können zur Herstellung von Filmen, plastischen Massen, Lacken etc. verwendet werden. - Nach einem Patent der I. G. FARBENINDUSTRIE A.G. (102) gelang die Verätherung von höherwertigen Alkoholen wie Glycerin, Erythrit, Pentaerythrit, Sorbit, Pentosen, Hexosen und anderen Zuckern, sowie Zellulose und deren Umwandlungsprodukten (hydratisierte Zellulose und Oxyzellulose) mit Äthylenoxyden. So erhielten sie z. B. durch Verätherung in Natronlauge gelöster Zellulose mit Epichlorhydrin den Dioxypopyläther und durch Äthylenoxyd den

Oxyäthyläther der Zellulose. Diese quellen in Wasser, sind in verdünnter Natronlauge gut löslich und besitzen auf eine Anhydro- β -D-Glukoseketteneinheit anderthalb bis zwei Oxyalkylgruppen. - SCHORYGIN und RYMASCHEWSKAJA (197) stellten aus hydratisierter Zellulose mit in Aceton gelösten Glycid den Glycerinäther der Zellulose her. Die Produkte quellen in Wasser, haben geringe Wasserlöslichkeit, sind in Lauge wenig und in Schweitzer's Reagens unlöslich. Diese geringe Löslichkeit der Glycerinäther ist wahrscheinlich auf die Bildung von Glycerinbrücken zurückzuführen. Die gleichen Autoren (198) stellten auch den Oxyalkyläther der Zellulose her. Die gute Löslichkeit dieses Derivates in Wasser, Essigsäure und Phenol kann nicht auf einen Kettenabbau zurückgeführt werden, da die Jodzahl nach der Umsetzung nur unbedeutend grösser war. Sie ist durch die Anwesenheit von Oxyäthylresten mit freien Hydroxylgruppen bedingt, denn die Löslichkeit nimmt mit steigendem Verätherungsgrad zu. - NIKITIN und RUDNEVA (158) und DREIFUS (59, 60) verätherten Zellulose auf ähnliche Weise mit Aethylenoxyd.

BAUER und MAUTHE (7) veresterten Casein mit Epoxyden. - Unter ähnlichen Bedingungen wie bei der Veresterung von Fett- und Aminosäuren (72) liess FRAENKEL-CONRAT (71) auf kristallines Eialbumin und auf β -Lactoglobulin Epoxyde einwirken. Die Reaktion mit Eialbumin ist ein typisches Beispiel für die Reaktionsfähigkeit der Epoxyde, da alle aktiven Gruppen der Substanzen (Carboxyl-, Amino-, Phenol- und Thiolgruppen) mit Epoxyden umgesetzt werden. - LOVELESS und ROSS (131) vernetzten Proteine mit Diepoxyden.

Nach DEUEL ((44) und *) wird oft bei vollständiger Umsetzung von Alginsäure mit Epoxyd ein unlösliches Derivat erhalten. Die Wasserunlöslichkeit kann eventuell auf eine Vernetzung der Fadenmolekeln beruhen. - STEINER und McNEELY (219, 220, 221) haben Alginsäure bei erhöhter Temperatur (45°C-60°C) und erhöhtem Druck in geschlossenem System mit Aethylenoxyd und anderen Epoxyden zu Derivaten verschiedenen Veresterungsgrades umgesetzt. Der Umfang der Reaktion wurde durch partielle Neutralisation der Säuregruppen beeinflusst. Sie erhielten ein wasserlösliches, elektrolytunempfindliches Derivat. Neben einer Reaktion an den Carboxylgruppen scheint teilweise auch eine Vernetzung zwischen Carboxylgruppen und sekundären Hydroxylgruppen zweier benachbarten Fadenmolekel eingetreten zu sein.

*) Unveröffentlichte Untersuchungen am Agrikulturchemischen Institut E.T.H.

5. MATERIALIEN UND METHODEN.

5,1. Gewinnung und Charakterisierung der verwendeten Pektinsäure.

Für die Untersuchung wurden möglichst reine Ausgangspräparate von Pektinsäure hergestellt, die eine optimale Umsetzung mit Glykolen erwarten lassen. Da einerseits ein geringer Gehalt an Methoxylgruppen zur Bildung von Mischestern führt, andererseits Carboxylgruppen, die in Salzform vorliegen, eine Umsetzung erschweren, wurde folgendermassen vorgegangen :

Pektinsäure wurde durch heterogene Verseifung eines möglichst hochmolekularen Pektins *) mit alkoholischer Natronlauge hergestellt. 150g Pektin wurden mit einem Ueberschuss an alkoholischer Natronlauge versetzt. Die Mischung wurde ca. 20 Stunden bei 18^o heftig geschüttelt, bis alle Estergruppen verseift waren. Nun wurde der wenig gequollene Pektinstoff abfiltriert. Zur Entfernung der leicht hydrolysierbaren Hemizellulosen und Aschenbestandteile wurde anschliessend mehrere Stunden mit 2-proz. alkoholischer Salzsäure (60 % Alkohol) perkoliert. Die Pektinsäure wurde unter vorsichtiger Zugabe von Natronlauge in 3 Liter Wasser gelöst und die Lösung auf pH 4,5 gebracht. Zur Bleichung wurden nun 3g in wenig Wasser gelöstes Natriumchlorit zugegeben. Nach 5 Stunden wurde zur Fällung des Pektinstoffes mit 10-proz. Salzsäure angesäuert. Der Niederschlag wurde auf einer Porzellannutsche abfiltriert, mit 1 Liter 2-proz. alkoholischer Salzsäure (60 % Alkohol) und anschliessend bis zur Chlorfreiheit mit 60-proz. Alkohol ausgewaschen. Das gereinigte Produkt wurde mit 95-proz. Alkohol und mit Aether nachgewaschen und bei 40^oC während 20 Stunden getrocknet. Es resultierte ein schneeweisses Pektinsäurepräparat. Die Charakterisierung erfolgte nach den üblichen Untersuchungsmethoden (10, 84, 90, 169, 213).

*) Die verwendeten Pektine wurden in freundlicher Weise von der Unipektin A.-G., Zürich, zur Verfügung gestellt.

Tabelle 1.

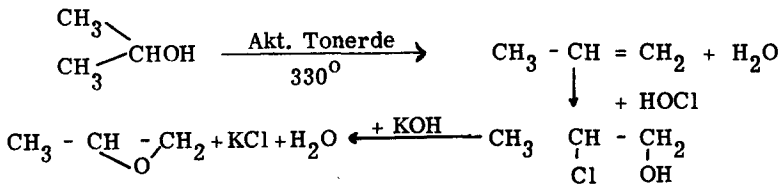
Charakterisierung der Ausgangsstoffe.

	Pektin A		Pektinsäure B	
	in Milliäq./g	in %	in Milliäq./g	in %
1. Wasser	----	10,3	----	11,5
2. Asche	----	1,7	----	1,9
3. veresterte Carboxylgruppen (Methoxygruppen)	3,51	----	0,10	----
4. unveresterte Carboxylgruppen	1,07	----	4,66	----
5. Reinpektin (3 + 4)	4,58	85,5	4,76	83,9
6. Ballaststoffe (Pentosane, Hexosane etc.)	----	2,5	----	2,7
7. Veresterungsgrad in % (Methoxygruppen)	76,6		2,1	
8. Viskosität Z	0,51		0,48	

5.2. Herstellung von Propylenoxyd.

Propylenoxyd wurde aus Isopropylalkohol folgendermassen hergestellt *).

Aus Isopropylalkohol wird durch Wasserabspaltung Propylen erhalten, welches mit unterchloriger Säure zu Propylenchlorhydrin umgesetzt wird. Durch Einwirkung von Lauge erfolgt die Abspaltung von Salzsäure und Bildung des Ringschlusses zu Propylenoxyd.



*) Später wurde Propylenoxyd von der Firma EIMER & AMEND, New York, bezogen.

Die Propylendarstellung erfolgte in der in der Abbildung dargestellten Apparatur.

Von einem unter Stickstoffdruck stehenden Tropftrichter (A) wird Isopropylalkohol in einen mit Raschig-Ringen gefüllten Kolben (B) getropft. Der Kolben ist in ein Graphitbad eingebettet und wird auf 85°C erhitzt, sodass die Alkoholdämpfe in das Reaktionsrohr (C) hinaufsteigen. Das elektrisch geheizte, isolierte Jenaer-Glasrohr ist mit aktiver Tonerde gefüllt. Diese katalysiert die Wasserabspaltung. Das Propylen-Wasser-Gemisch kommt in einen Wasserkühler (D), wo sich die Wasserdämpfe kondensieren und vom Behälter (E) abgelassen werden können. Die Propylen- und Wasserdämpfe gehen durch einen Blasenähler und Dreiweghahn in einen Gasometer. Es wird pro Stunde ca. 1 Mol (24 l) Propylen entwickelt.

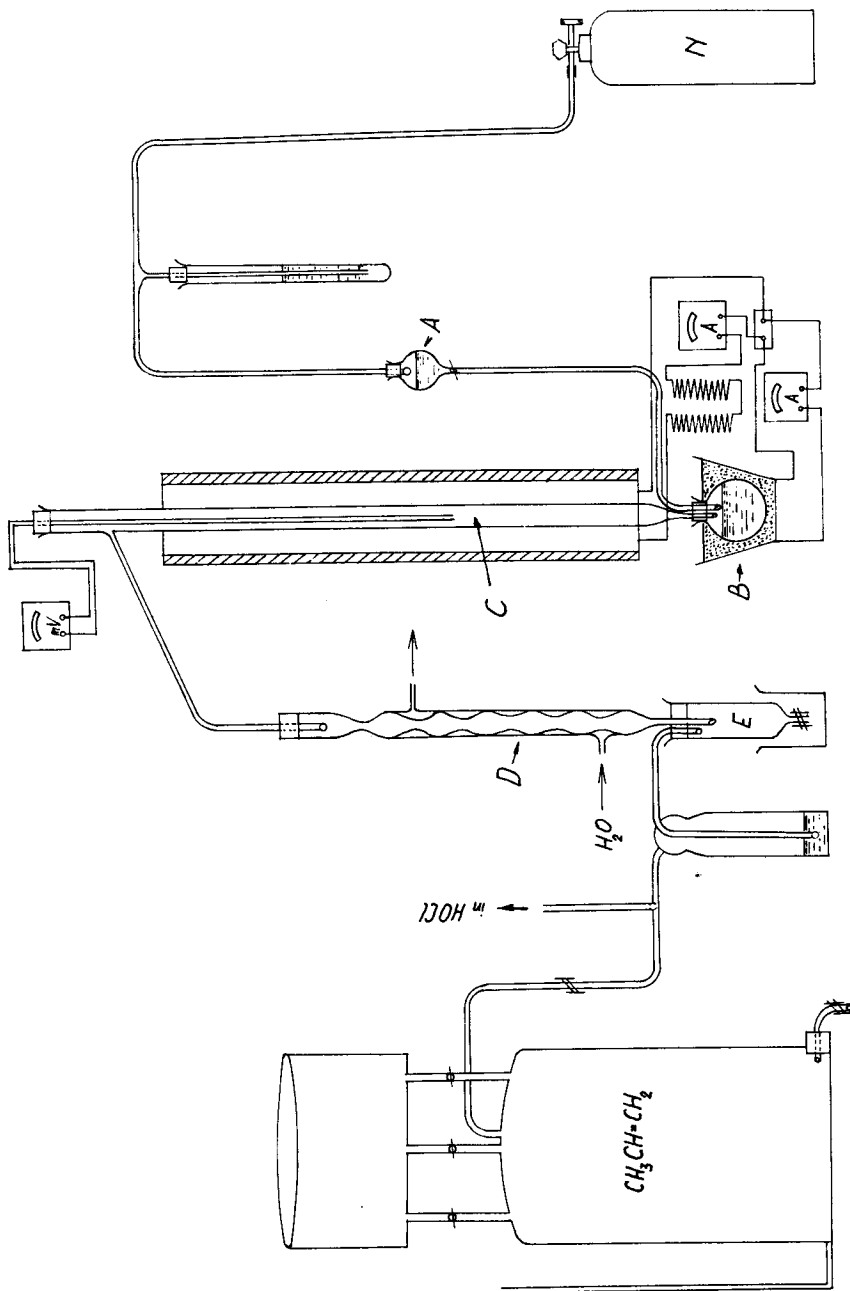
Anschliessend wird das Propylen nach MICHAEL (147) mit unterchloriger Säure zu Propylenchlorhydrin umgesetzt.

Unterchlorige Säure in ätherischer Lösung wird hergestellt, indem Chlor in ein Gemisch von Eis und Wasser eingeleitet wird. Es entsteht eine grünliche Verbindung von der Formel $\text{Cl}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Das nicht umgesetzte Chlor wird durch einen Ueberschuss an Soda zu NaCl gebunden und die unterchlorige Säure mit Aether-Alkohol (4 : 1) extrahiert. Es gelang, eine etwa 5-proz. ätherische HOCl -Lösung herzustellen.

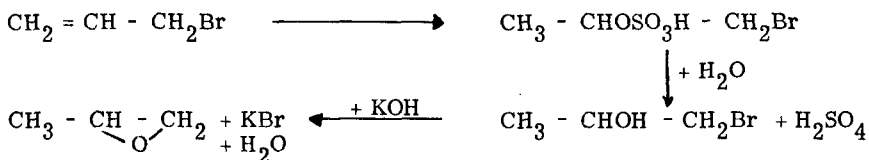
In 2 Liter frisch bereitete 5-proz. HOCl -Lösung werden in einem schwarz gestrichenen 3-Liter Kolben etwa 24 Liter Propylen unter Eiskühlung während 8 Stunden eingeleitet. Nach Beendigung der Reaktion wird die überschüssige unterchlorige Säure mit Natriumsulfat zerstört, und das gebildete Propylenchlorhydrin wird mit Wasserdampf abdestilliert, bis das Destillat nach Sättigen mit Kaliumkarbonat keinen öligen Niederschlag mehr gibt. Das Destillat wird mit Kaliumkarbonat gesättigt und das Propylenchlorhydrin als ölige Flüssigkeit abgetrennt und getrocknet. Ausbeute: $29\text{g} = 30,7\%$ Propylenchlorhydrin.

Das gewonnene Propylenchlorhydrin wird mit KOH im Ueberschuss behandelt. Das Gemisch wird mit HCl vorsichtig neutralisiert und das Kaliumchlorid abfiltriert. Das gebildete Propylenoxyd wird aus der neutralen Lösung im Vakuum abdestilliert.

Es wurde versucht, Propylenoxyd nach SMITH (204) und OPPENHEIM (164) aus Allylbromid mit Schwefelsäure nach folgender Gleichung herzustellen.



Apparatur zur Herstellung von Propylen.



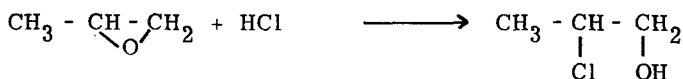
25 g Allylbromid wurden in 60 g konzentrierte Schwefelsäure tropfenweise unter Rühren einfließen gelassen. Das Gefäß wurde gekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Tag stehen gelassen, in 600 g Wasser gegossen und das gebildete Propylenbromhydrin mit Wasserdampf abdestilliert. Das Destillat wurde mit Kaliumkarbonat gesättigt, und das gebildete Propylenbromhydrin wurde als ölige Flüssigkeit abgetrennt und getrocknet. Es wurde mit KOH im Ueberschuss behandelt. Das Gemisch wurde mit Salzsäure vorsichtig neutralisiert, und das gebildete Kaliumchlorid wurde abfiltriert. Propylenoxyd wurde aus der neutralen Lösung abdestilliert. Die Ausbeute betrug kaum 10 %.

5,3. Bestimmung von Propylenoxyd und Propylen glykol.

5,31. Bestimmung von Propylenoxyd.

Propylenoxyd wurde nach SCHWARZ und DECKER (199) und HECKER (82) bestimmt. Diese Methode, für Aethyloxyd ausgearbeitet, kann auch für Propylenoxydbestimmungen angewendet werden.

Propylenoxyd wird mit Salzsäure zu Propylenchlorhydrin umgesetzt. Die verbrauchte Menge Salzsäure wird bestimmt und entspricht dem Gehalt an Propylenoxyd.



25 cm³ Untersuchungslösung, enthaltend etwa 0,300 g Propylenoxyd, werden mit 50 cm³ gesättigter Natriumchloridlösung (15 g NaCl in 50 cm³ Wasser) und einem Ueberschuss an 1-n. Salzsäure versetzt. Die nicht umgesetzte Salzsäure wird mit 0,5-n. Natronlauge zurücktitriert.

Um die Bestimmung quantitativ anzuwenden, wird nach HECKER (82) ein Korrekturfaktor von 1,14 eingeführt, der von der Konzentration des Reaktionsgemisches und der Temperatur unabhängig ist.

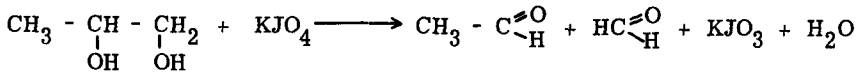
Beispiel einer Propylenoxyd- Bestimmung :

10 cm³ Propylenoxyd verbrauchen theoretisch 172,4 cm³ 1-n. HCl
 " im Versuch 167,5 cm³ 1-n. HCl

Der Fehler der Bestimmungen beträgt etwa 3 %, die Reproduzierbarkeit ist befriedigend. Die Propylenoxydbestimmungen der Untersuchungslösungen sind in Tabelle 4 dargestellt.

5,32. Bestimmung von Propylenglykol.

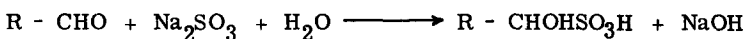
Propylenglykol wurde nach folgender Gleichung in wässriger Lösung mit Perjodat nach MALAPRADE (137, 138) zu Aldehyden oxydiert :



Aus einem Mol Propylenglykol werden je 1 Mol Acetaldehyd und Formaldehyd gebildet, die nach HOEPE und TREADWELL (96) bestimmt werden.

250 cm³ Lösung, die etwa 0,5 g Glykol enthalten, werden mit 3 g Kaliumperjodat versetzt und 2 Stunden bei 20°C heftig geschüttelt. Nun wird der nicht gelöste Rest Kaliumperjodat abfiltriert und die Lösung genau auf 300 cm³ aufgefüllt. Sie enthält nun neben Kaliumjodat die durch Oxydation entstandenen Mengen Acetaldehyd und Formaldehyd.

Zur Bestimmung des Gesamtaldehydes werden je 50 cm³ Lösung mit 50 cm³ Natriumsulfitlösung (125 g Na₂SO₃/Liter) versetzt. Die nach folgender Reaktion entstandene Natronlauge



wird mit 0,1-n. Salzsäure Thymolphthalein als Indikator zurücktitriert. In Blindproben wird die Alkalinität der Sulfitlösung bestimmt. Sie wird bei der Analyse in Abzug gebracht.

1 Äquivalent HCl entspricht: 0,5 Mol Glykol
 38,04 g Propylenglykol
 29,00 g Gesamtaldehyd
 30,03 g Formaldehyd
 44,05 g Acetaldehyd

Aus dem Gesamtaldehyd lässt sich der Gehalt an Propylenglykol, wie an einem Beispiel gezeigt werden soll, berechnen.

300 cm³ Ausgangslösung werden, wie beschrieben, mit Kaliumperjodat oxydiert. 50 cm³ werden mit 50 cm³ 0,1-n. Na₂SO₃-Lösung versetzt und mit Salzsäure titriert.

	A	B
HCl 0,1-n.	17,0 cm ³	17,1 cm ³
Blindversuch	<u>1,0 cm³</u>	<u>1,0 cm³</u>
	16,0 cm ³	16,1 cm ³

500 cm³ Lösung enthalten also 16,05 Millimol -CHO oder 8 Millimol Propylenglykol = 0,1522 g Propylenglykol.

Es wurden Kontrollbestimmungen an Derivaten, deren Estergehalt titrimetrisch bestimmt wurde, mit einer Genauigkeit von 0,5 - 1,0% durchgeführt (Siehe Tabelle 2).

5,4. Charakterisierung der Oxypropylester der Pektinsäure.

Die Charakterisierung von Oxypropylestern der Pektinsäure soll im folgenden Beispiel an einer zu 100% mit Propylenglykol veresterten Pektinsäure näher besprochen werden.

Das Derivat wurde durch Umsetzung von 100 g gereinigter Pektinsäure mit 300 cm³ Propylenoxyd in 100 cm³ Wasser während 96 Stunden bei Zimmertemperatur hergestellt, auf einer Glasnutsche abgetrennt und mit Aceton, Aethanol und Aether ausgewaschen und bei 45⁰C getrocknet.

Die Charakterisierung erfolgte nach den üblichen Methoden unter zusätzlicher Durchführung einer Glykolbestimmung. Es wurden folgende Daten ermittelt:

1. Gehalt an freien, unveresterten Carboxylgruppen
2. Gehalt an veresterten Carboxylgruppen
3. Gehalt an Gesamturonsäure (Decarboxylierung)
4. Gehalt an Oxypropylester (Perjodatoxydation)
5. Wassergehalt
6. Aschegehalt
7. Alkalinität der Asche
8. Viskosität

Zur titrimetrischen Bestimmung wird eine etwa 1-proz. wässrige Lösung genau bekannter Konzentrationen hergestellt. Zur Bestimmung der freien unveresterten Carboxylgruppen wird die Lösung mit 0,1-n. Natronlauge neutralisiert. Die verbrauchten Äquivalente an Natronlauge entsprechen den freien Carboxylgruppen. Der 100-proz. Ester ist in wässriger Lösung neutral und weist keine freien Carboxylgruppen auf.

Anschliessend werden durch Zugabe eines genau bekannten Ueberschusses an 0,1-n. Natronlauge (etwa die doppelte Menge Lauge bezogen auf den Gehalt an D-Galakturonsäure in Äquivalenten) während 4 Stunden alle Estergruppen verseift. Die nicht verbrauchte Lauge wird mit 0,1-n. Schwefelsäure zurücktitriert. Die verbrauchten Äquivalente an Säure entsprechen den Estergruppen.

Nun wird das verseifte Präparat mit Alkohol ausgefällt und der Niederschlag gut gewaschen. Das Filtrat wird quantitativ aufgefangen und wie beschrieben mit Kaliumperjodat oxydiert und auf den Gehalt an Propylenglykol analysiert. Wenn ein reiner Oxypropylester vorliegt, stimmen die durch Titration und Perjodsäureoxydation ermittelten Werte des Estergehaltes überein.

Der Gehalt an Gesamturonsäure kann nach WEBER (237) durch Decarboxylierung mit 20-proz. Salzsäure während 4 Stunden ermittelt werden, indem die abgespaltene Kohlensäure in Kalilauge (1 : 1) aufgefangen und gravimetrisch bestimmt wird. Die Reproduzierbarkeit der Resultate ist noch von der Reinheit des Präparates und andern Faktoren abhängig.

Für die Ermittlung des Wassergehaltes werden die Präparate 3 Stunden bei 105° getrocknet. Anschliessend werden die Proben verascht und geglüht. Der Aschegehalt und die Aschenalkalinität werden ermittelt.

Die Viskosität wird nach der Verseifung aller Estergruppen - d.h. am Na-Pektat - in 0,05-n. Natronlauge im Höppler-Viskosimeter bei 20,0°C gemessen. Die Zähigkeitszahl Z bedeutet η spez./c; c = Milliäq. Uronsäure pro 100 cm³ Lösung.

Die Resultate der analytischen Charakterisierung eines vollständig veresterten Präparates sind in Tabelle 2 dargestellt.

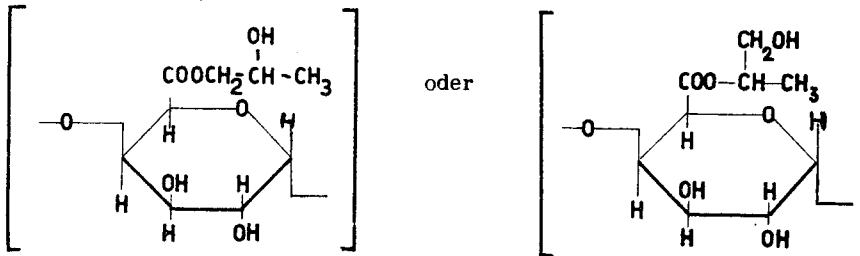
Tabelle 2.

Charakterisierung eines 100-proz. veresterten Oxypropylesters der Pektinsäure

	in Milliäq./g	in %
1. Unveresterte Carboxylgruppen (titriert)	0	0
2. Veresterte Carboxylgruppen (titriert)	3,24	75,8
3. Gesamturonsäure (decarboxyliert)	3,18	74,9
4. Gehalt an Oxypropylester (Perjodatoxydation)	3,36	78,6
5. Wassergehalt	----	8,9
6. Aschengehalt	----	0,9
7. Aschenalkalinität	0	
8. Viskosität Z	0,403	

Zur genauen Kontrolle des Umfanges der erfolgten Veresterung wurden genau 5 g des Präparates mehrfach mit Aceton-Aether umgefällt, im Hochvakuum und über Phosphorpentoxyd getrocknet und auf C- und H-Gehalt mikroanalytisch untersucht.

Ein Kettenglied des Makromoleküls.



enthält 9 C-Atome = 108,09 = 46,17%

7 O-Atome = 112,00 = 47,84%

14 H-Atome = 14,00 = 5,98%

Die Analyse ergab einen Gehalt von 45,93% C und 6,59% H.

Nach der C,H- Bestimmung und nach der Titration der unveresterten Carboxylgruppen (0 Milliäq./g) kann eine vollständige Veresterung angenommen werden.

6. GEWINNUNG DER OXYPROPYLESTER DER PEKTINSÄURE.

Für die Herstellung von Oxypropylester der Pektinsäure lässt man Propylenoxyd auf Pektinsäure einwirken. Der Wassergehalt der Reaktionsmischung, die Konzentrationen an Pektinsäure und Propylenoxyd sind für den Umfang der Reaktion und die Kettenlänge des Reaktionsproduktes massgebend. Ausser der Esterbildung findet als Nebenreaktion eine durch Wasserstoffionen katalysierte Hydrolyse des Epoxydes zu Glykol statt. Diese kompliziert die Reaktionsverhältnisse, sowie die Berechnung einer Reaktionskonstante.

Die Umsetzung wird meist heterogen ausgeführt. Während der Reaktion geht der Oxypropylester der Pektinsäure in Lösung. In den folgenden Untersuchungen werden die Konzentrationen an Propylenoxyd und Wasser in der Reaktionsmischung variiert. Es wird der Veresterungsvorgang und der Abbau der Molekel während der Reaktion verfolgt.

Die Veresterung von Pektinsäure mit Propylenoxyd ist zeitlich verfolgt worden, indem der Umfang der Reaktion titrimetrisch und der Kettenabbau viskosimetrisch erfasst wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. In Figur 5 und 6 sind der Einfluss des Wasserzusatzes auf Kettenabbau und Veresterungsgrad graphisch dargestellt.

Die Untersuchungen zeigen, dass der Umfang der Reaktion mit steigendem Wasserzusatz rasch abnimmt. Da es sich um eine bimolekulare Reaktion handelt, wird mit steigender Verdünnung die Wahrscheinlichkeit des Zusammenstosses der Reaktionspartner abnehmen. Der Anstieg der Reaktion nach 72 Stunden kann darauf zurückgeführt werden, dass die Präparate langsam in Lösung gehen.

Mit zunehmender Konzentration der Reaktionsmischung wird eine Abnahme der Viskosität festgestellt. Diese Abnahme verläuft nicht proportional zum Umfange der Reaktion, sondern ist in den konzentrierten Reaktionsmischungen ausgeprägter.

Je 0,5 g Pektinsäure (2,24 Milliäq.) wurden bei Zimmertemperatur mit $1,5 \text{ cm}^3$ Propylenoxyd und steigenden Mengen Wasser ($0 - 12 \text{ cm}^3$) versetzt.

Tabelle 3.

Veresterung von Pektinsäure mit Propylenoxyd in Mischungen verschiedenen Wassergehaltes.

Bestimmung des Veresterungsgrades und der Viskosität zu verschiedenen Zeiten.

Konstant: Pektinsäure 0,5 g
Propylenoxyd 1,5 cm³

Variabel: Reaktionsdauer 0 - 4 Tage
Wassergehalt 0 - 12 cm³

Zeit in Stunden	Veresterungsgrad mit Propylenglykol in %												Z in % von Z ₀											
	Zusätze an Wasser zur Reaktionsmischung in cm ³												Zusätze an Wasser zur Reaktionsmischung in cm ³											
	1	2	3	4	5	6	8	10	12	12	1	2	3	4	5	6	8	10	12					
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	100	100	100	100	100	100	100	100						
6	22,3	20,1	18,7	16,1	15,2	13,8	10,3	8,0	7,1	77	80,5	86	91	94	94	96	100	100						
12	34,3	21,4	21,0	20,5	19,3	17,4	16,5	11,6	10,7	57	77	82,5	82,5	83,5	88	91	94,5	94,5						
18	33,5	25,9	26,3	20,5	20,1	18,3	15,2	13,8	13,0	62	70	71,5	79	85	85	85	86,5	90						
24	38,4	33,5	25,8	21,4	20,5	17,4	14,3	15,2	13,4	61	66	74	79	86	86,5	87	89	91						
48	39,3	35,2	26,8	23,2	21,9	17,7	16,5	15,2	14,3	59	63,5	74	79	79	85,5	87	89	89						
72	42,0	36,6	27,7	22,8	22,3	18,7	17,4	15,6	14,7	56,5	62	74	81	82	86	88	90	90						
96	50,0	37,5	29,9	24,1	23,7	21,9	19,7	16,9	14,7	49	65	74,5	83	84	85	85	92	93						

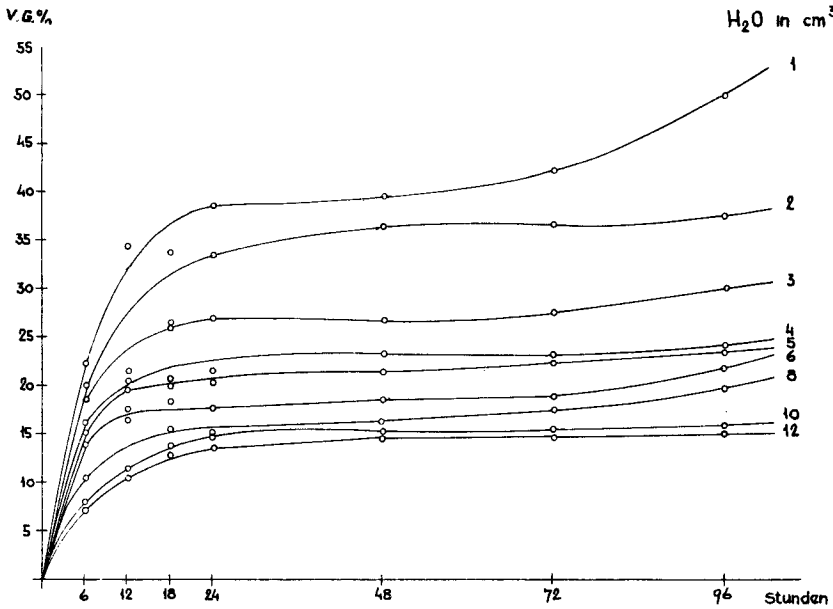


Fig. 5. Abhängigkeit des Veresterungsgrades vom Wasserzusatz.
Wasserzusatz: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12 cm³

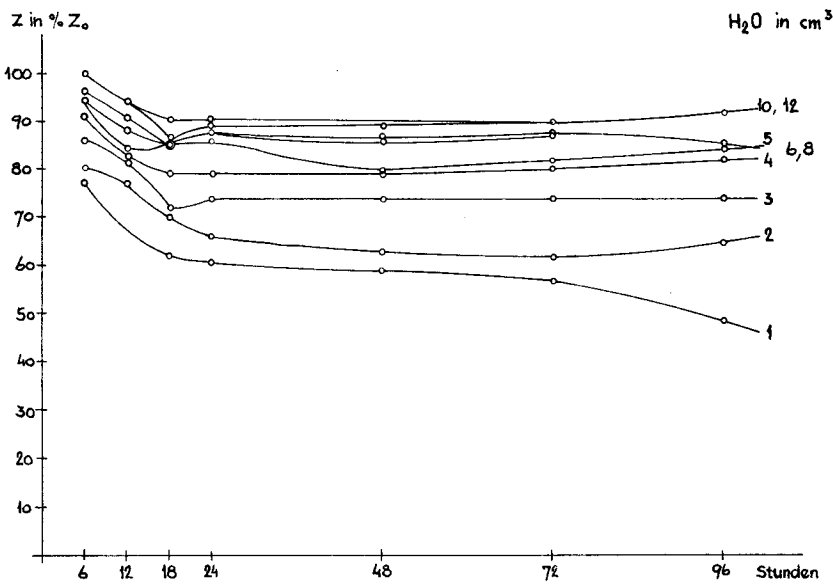


Fig. 6. Abhängigkeit des Kettenabbaues vom Wasserzusatz.
Wasserzusatz: 1. 2. 3. 4. 5. 6. 8. 10. 12 cm³

Die Reaktion wurde nach verschiedenen Zeiten unterbrochen, indem der Ester in Aceton-Alkohol gefällt und der Niederschlag mit Alkohol und Aether ausgewaschen und bei 40°C getrocknet wurde. Von jeder Probe wurde titrimetrisch der Veresterungsgrad bestimmt. Je 0,2 g Substanz wurden in 100 cm³ Messkolben mit äquivalenten Mengen 0,1-n. Natronlauge verseift und mit 50 cm³ 0,1-n. Natronlauge und Wasser auf 100 cm³ aufgefüllt. Die Viskosität der Lösungen wurden im Höppler-Viskosimeter bei 20,0°C gemessen. Die Viskositätsabnahme ist charakterisiert durch den prozentualen Anteil der Viskosität der abgebauten Lösung (Z) an der Viskosität der Ausgangslösung (Z₀). Die Zähigkeitszahl Z bedeutet η spez./c, wobei c = Milliäq. Uronsäure pro 100 cm³ Lösung bedeutet.

Im folgenden wurde die Herstellung 100-proz. Ester der Pektinsäure untersucht. Es wurden die gleichen Mengen Pektinsäure, aber ein grösserer Ueberschuss an Propylenoxyd verwendet. In der Reaktionsmischung wurde ferner der Gehalt an Wasser variiert. Die Reaktion wurde nach 7 Tagen unterbrochen und der Veresterungsgrad bestimmt. In der Reaktionsmischung findet als Begleitreaktion eine Hydrolyse des Epoxyds zu Glykol statt. Diese Hydrolyse erschwert eine Beurteilung des Reaktionsmechanismus. Daher wurde eine Bestimmung des Epoxydgehaltes der Endlösung ausgeführt.

Die Daten in Tabelle 4 zeigen, dass für eine 100-proz. heterogene Veresterung der Pektinsäure mit Propylenoxyd bei Zimmertemperatur das Verhältnis Wasser : Propylenoxyd mindestens 1,5 : 10, optimal 2,5 - 3 : 10 betragen muss. Bis über 50 % des Propylenoxyds werden während der Reaktion zu Glykol hydrolysiert. Die Hydrolyse nimmt mit zunehmendem Wassergehalt zu. Es muss also mit einem grossen Ueberschuss an Propylenoxyd gearbeitet werden (Siehe auch Abschnitt 5,31). Die Beziehungen zwischen Wassergehalt einerseits, Umfang der Veresterung und Viskositätsabnahme andererseits sind in Figur 7 dargestellt.

Die Untersuchungen wurden analog wie im voranstehenden Abschnitt und die Bestimmung des Propylenoxydverbrauches wie im Abschnitt 5,3 beschrieben ausgeführt.

Der Einfluss des Faktors Wasser soll im folgenden genauer untersucht werden, indem die Umsetzungen in Reaktionsmischungen ohne und mit geringem Gehalt an Wasser durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt. Sie zeigen, dass ohne Wasser keine Umsetzung der Carboxylgruppen mit Epoxyden erfolgt.

Tabelle 4.

Veresterung von Pektinsäure mit Propylenoxyd in Mischungen verschiedenen Wassergehaltes während 7 Tagen.

Bestimmungen des Veresterungsgrades und des Verbrauches an Propylenoxyd.

Konstant: Pektinsäure 0,5 g (2,20 Milliäq.)

Propylenoxyd 10 cm³

Reaktionsdauer 7 Tage

Variabel: Wassergehalt 0 - 10,0 cm³ (= 0 - 100% bezogen auf Propylenoxyd)

Zugesetztes Wasser in cm ³	Estergruppen in Milliäq.	Veresterungsgrad %	Verbrauch an Propylenoxyd		Zähigkeitszahl Z	Zustand der Reaktionsmischung
			in Milliäq.	%		
0	0,50	22,7	8,61	51,4	0,70	heterogen,
0,05	0,59	26,8	8,51	51,2	0,57	fein dispergiert
0,1	1,06	48,2	8,36	51,7	0,47	
0,2	1,39	63,2	8,69	51,9	0,29	
0,4	1,99	83,8	8,63	51,5	0,25	
0,6	2,11	95,9	8,68	51,8	0,23	
0,8	2,15	97,9	9,71	52,0	0,22	
1,0	2,16	98,4	8,76	52,3	0,24	
1,5	2,17	98,8	8,88	53,0	0,25	gequollen
2,0	2,18	99,1	8,99	53,7	0,23	
2,5	2,19	99,3	9,09	54,3	0,25	
3,0	2,20	99,8	9,16	54,7	0,23	
4,0	2,20	100,0	9,38	56,0	0,23	
5,0	2,20	100,0	9,61	57,4	0,26	
6,0	2,19	99,6	9,68	59,0	0,26	in Lösung
8,0	2,19	99,6	10,47	62,5	0,28	
10,0	2,19	99,6	11,22	67,0	0,29	

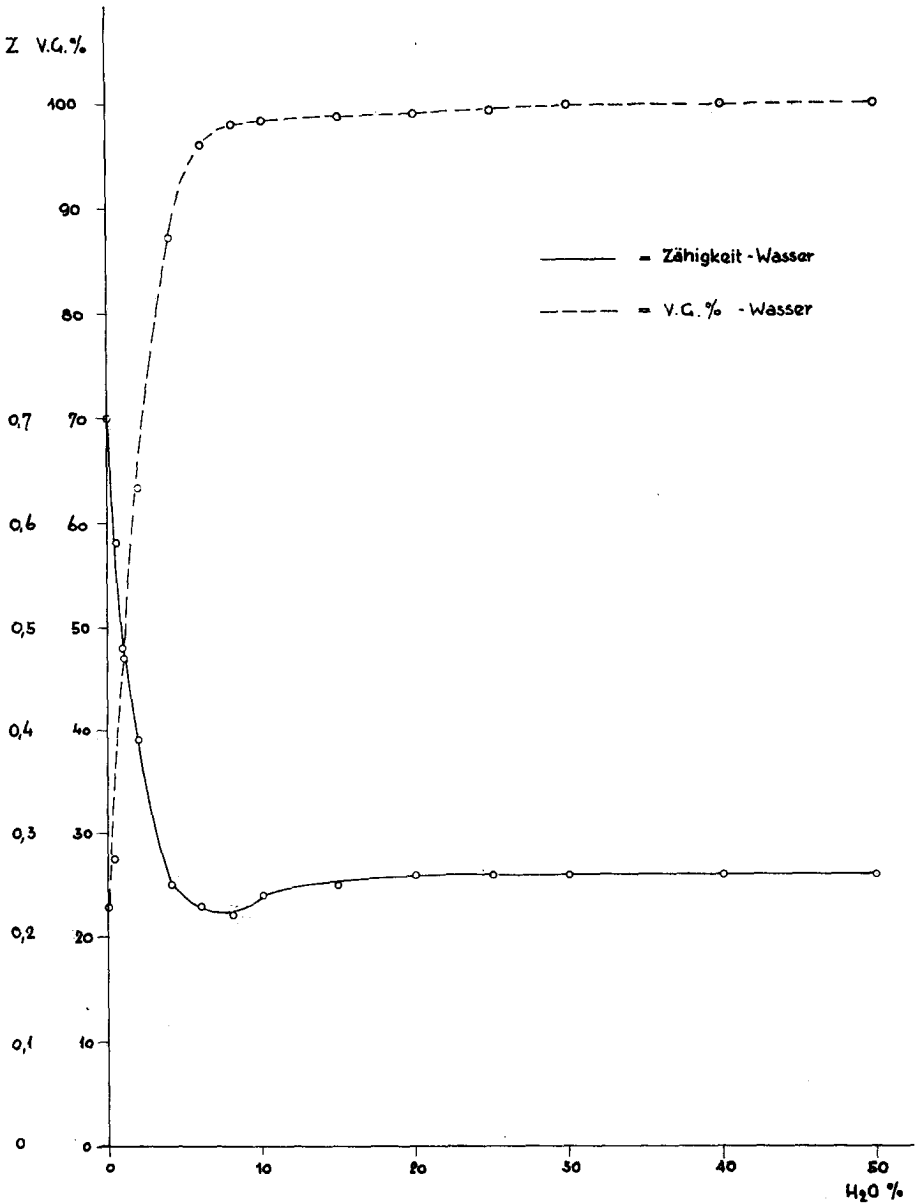


Fig. 7. Einfluss des Wassergehaltes der Reaktionsmischung auf die Viskosität und den Veresterungsgrad des Reaktionsproduktes.

Tabelle 5.

Veresterung von Pektinsäure mit Propylenoxyd ohne und mit geringem Gehalt an Wasser.

Konstant: Pektinsäure 1,0g

Variabel: Wassergehalt 0 - 0,9 cm³

Propylenoxyd 10 cm³

Reaktionsdauer 7 Tage

Wassergehalt der Reaktionsmischung in cm ³	Veresterungsgrad mit Propylenoxyd in %
0	0
0,01	22
0,05	27
0,10	55
0,20	92
0,30	94
0,50	94
0,70	96
0,90	96

Propylenoxyd wurde durch mehrfache Rektifikation entwässert. Pektinsäure wurde mit Aether ausgewaschen, bei 45⁰ getrocknet und 36 Stunden über Phosphorperoxyd im Hochvakuum entwässert. Je 1g Pektinsäure (4,1 Milliäq.) wurden in 15 cm³ Ampullen eingewogen, mit 10 cm³ wasserfreiem Propylenoxyd und mit 0 - 0,9 cm³ Wasser versetzt und eingeschmolzen. Die Mischung wurde 7 Tage bei 20⁰C stehen gelassen. Anschliessend wurde die Reaktion wie in den vorangehenden Versuchen unterbrochen und erfasst.

Um den Einfluss des Propylenoxydes auf den Kettenabbau der Pektinmolekel zu studieren, wurde auf vollständig mit Propylenglykol veresterte Pektinsäure Propylenoxyd einwirken gelassen. Der Abbau wurde zu verschiedenen Zeiten viskosimetrisch erfasst und ist in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6.

Abbau von Oxypropylester der Pektinsäure durch Propylenoxyd.

Konstant : Oxypropylester 0,2g Variabel: Reaktionsdauer 8-10 Tage
Propylenoxyd 3 cm³
Wassergehalt 3 cm³

Zeit in Tagen	Z in % von Z ₀
0	100
1	84,2
2	82,5
3	62,0
4	62,0
6	45,1
8	38,5
10	33,3

Je 0,2g (0,65 Milliäq.) Oxypropylester der Pektinsäure wurden in 100 cm³ Messkolben eingewogen und mit einem Gemisch von 3 cm³ Propylenoxyd und 3 cm³ Wasser bei 20°C versetzt. Nach verschiedenen Tagen wurden die Lösungen mit 50 cm³ 0,1-n. Kochsalzlösungen auf 100 cm³ aufgefüllt und viskosimetriert. Die Viskositätsabnahme wurde in % der Ausgangsviskosität ausgedrückt.

7. EIGENSCHAFTEN DER PROPYLENGLYKOLESTER DER PEKTIN-SÄURE.

7,1. Viskosität.

7,11. Viskosität der wässrigen Lösungen in Abhängigkeit vom Veresterungsgrad.

Es ist zu erwarten, dass der Veresterungsgrad einen Einfluss auf die Viskosität der wässrigen Lösungen des Pektinsäurederivates ausübt, da mit zunehmendem Umfange der Umsetzung eine Streckung der Fadenmolekel eintreten kann. Tabelle 7 zeigt, dass mit zunehmendem Veresterungsgrad der Carboxylgruppen der Pektinsäure mit Propylen glykol die Viskosität bedeutend ansteigt.

Tabelle 7.

Viskosität der wässrigen Lösungen des Oxypropylesters der Pektinsäure
verschiedenen Veresterungsgrades.

Veresterungsgrad in %	Zähigkeitszahl Z
0	0,400
20	0,435
40	0,483
60	0,583
80	0,610
90	0,715
100	0,800

Je 0,2 g (0,65 Milliäq.) vollständig mit Propylenoxyd veresterte Pektinsäure wurden in 100 cm³ Messkolben eingewogen, mit steigenden Mengen 0,1-n. Natronlauge (0 - 6,5 cm³) versetzt und 10 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nun wurde mit je 50 cm³ 0,1-n. Kochsalzlösung und Wasser auf 100 cm³ aufgefüllt und die Viskosität im Ostwald-Viskosimeter gemessen.

7,12. Viskosität der wässrigen Lösungen des 100-proz. Esters in
Abhängigkeit vom Elektrolytgehalt.

Untersuchungen über den Einfluss von Elektrolytzusätzen auf die Viskosität wässriger Lösungen von Makromolekeln, die dissoziationsfähige Gruppen, d.h. eine Ladung besitzen, sind in grosser Zahl bekannt und häufig diskutiert worden.

Der Einfluss von Elektrolytzusätzen auf die Viskosität wässriger Lösungen von Makromolekeln, die keine dissoziationsfähigen Gruppen, also keine Ladung besitzen, ist bis heute kaum untersucht worden.

Vollständig mit Propylenoxyd veresterte Pektinsäure stellt für diese Messungen ein geeignetes Untersuchungsobjekt dar, da alle Carboxylgruppen durch Estergruppen abgedeckt sind. Die Konzentration der veresterten Pektinsäure kann durch Verseifung des Esters in der Messlösung einfach bestimmt werden.

Die in Tabelle 8 dargestellten Untersuchungen zeigen, dass die Viskositäten der wässrigen Lösungen des Oxypropylesters der Pektinsäure durch Zusatz von Elektrolyten je nach Konzentration und Wertigkeit des Zusatzes stark verändert werden, trotzdem die Makromolekel keine dissoziationsfähigen Gruppen aufweist.

Tabelle 8.

Viskosität der wässrigen Lösungen des Oxypropylesters der Pektinsäure
verschiedenen Elektrolytgehaltes.

Zusätze	Viskosität Z				
	Elektrolytgehalt der Messlösung				
	0	0,01-n.	0,025-n.	0,05-n.	0,1-n.
HCl	0,735	0,703	0,703	0,703	0,703
NaCl	0,735	0,703	0,703	0,703	0,703
CaCl ₂	0,735	0,672	0,686	0,706	0,715
CuSO ₄	0,735	1,617	1,544	1,601	1,669
AlCl ₃	0,735	0,764	0,783	0,819	0,847
Th(NO ₃) ₄	0,735	1,435	1,200	1,107	1,081

Je 0,5 g (2,09 Milliäq.) vollständig mit Propylenoxyd veresterte Pektinsäure wurde in 30 cm³ Wasser gelöst, unter heftigem Schütteln mit verschiedenen Mengen an 1-n. Elektrolytlösungen (1,0 - 10,0 cm³) versetzt, auf 100 cm³ aufgefüllt und 5 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Anschliessend wurden die Viskositäten im Ostwald-Viskosimeter bei 20,0°C gemessen und wie besprochen berechnet.

7.2. Koagulation.

7.21. Koagulation mit Elektrolyten.

In Tabelle 9 und Fig. 8 sind Koagulationsversuche an Derivaten verschiedenen Veresterungsgrades dargestellt. Sie zeigen, dass mit zunehmendem Veresterungsgrad die Koagulierbarkeit abnimmt.

Tabelle 9.

Elektrolytkoagulation von Oxypropylestern der Pektinsäure verschiedenen Veresterungsgrades (0,5-proz., wässrige Lösungen des Esters).

Koagulatoren	Veresterungsgrad in %				
	0	25	50	75	100
	Zur Koagulation nötige Elektrolytmenge in Milliäq. pro Liter Mischung				
NaCl	400	-	-	-	-
KCl	400	-	-	-	-
HCl	20	-	-	-	-
AgNO ₃	7	15	40	87,5	-
CuSO ₄	5	3	7	9	-
MgCl ₂	500	800	-	-	-
CaCl ₂	400	600	700	-	-
BaCl ₂	8	24	-	-	-
ZnSO ₄	8	12	40	-	-
AlCl ₃	1,5	2,5	3,0	-	-
Th(NO ₃) ₄	0,8	0,8	0,8	1,0	-

Oxypropylderivate der Pektinsäure verschiedenen Veresterungsgrades wurden aus vollständig veresterter Pektinsäure durch Verseifung hergestellt. Je 100 cm³ einer 2-proz. Lösung, enthaltend 6,7 Milliäq. Ester, wurden mit steigenden Mengen 0,1-n. Natronlauge versetzt und zur Verseifung der Ester zwei Tage bei 18°C stehen gelassen. Nun wurden der Natronlauge äquivalente Mengen an 0,1-n. Salzsäure zugegeben. Die unterschiedlichen Konzentrationen an NaCl wurden durch die entsprechenden Zusätze an 0,1-n NaCl-Lösung ausgeglichen. Anschliessend wurden alle Lösungen auf 400 cm³ aufgefüllt. Für die Herstellung der Lösungen wurden folgende Zusätze verwendet:

Veresterungsgrad der Endlösung	Zusätze			
	0,1-n. NaOH cm ³	0,1-n. HCl cm ³	0,1-n. NaCl cm ³	H ₂ O cm ³
100	0	0	67,0	233,0
75	16,8	16,8	50,3	216,1
50	33,5	33,5	33,5	199,5
25	50,3	50,3	16,8	182,6
0	67,0	67,0	0	166,0

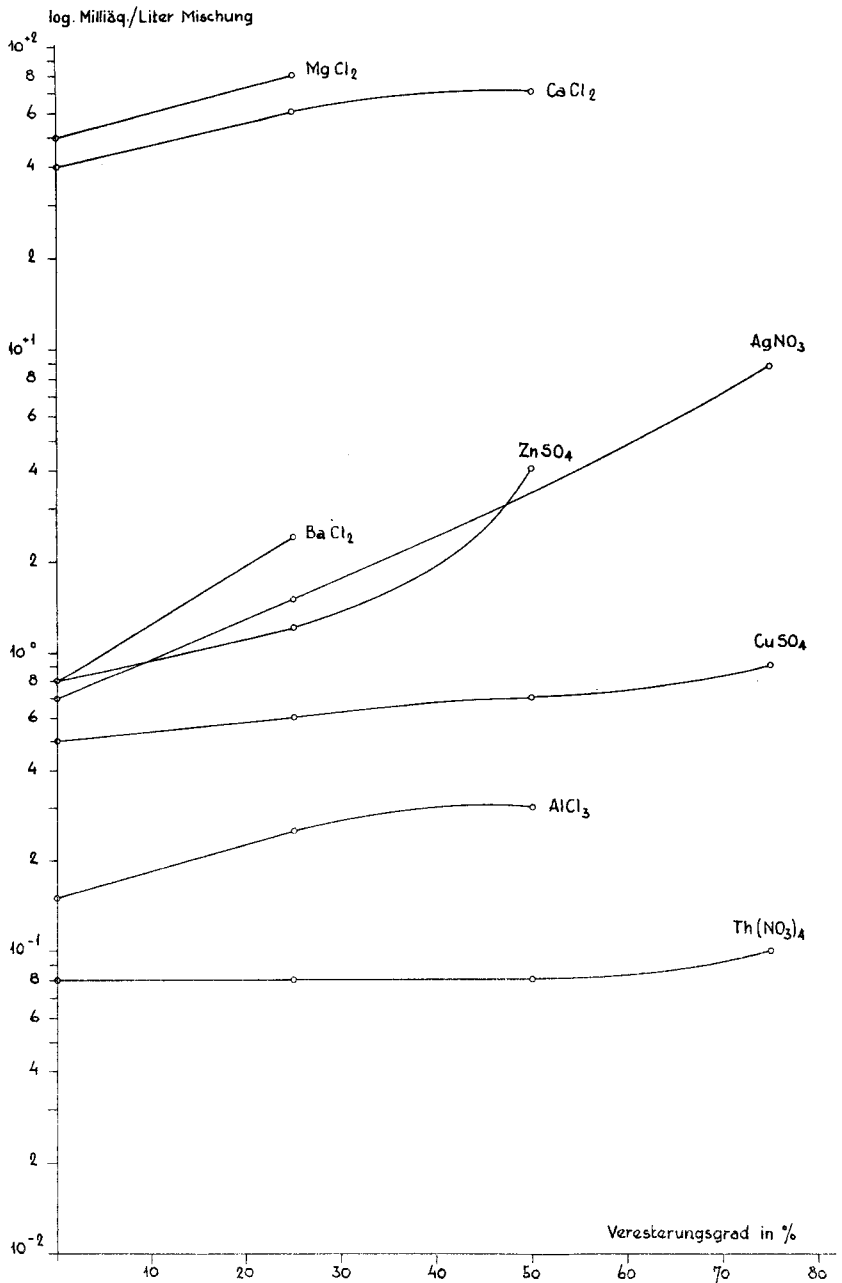


Fig. 8. Elektrolytkoagulation von Oxypropylestern der Pektinsäure verschiedenen Veresterungsgrades. (0,5-proz., wässrige Lösungen des Esters).

Je 5 cm³ wässrige Lösung wurden zu 5 cm³ Elektrolytlösung gegeben und heftig geschüttelt. Die Konzentrationen der Elektrolytlösungen wurden zwischen 2-n. und 0,002-n. variiert. Nach 10 Minuten wurde die Mischung beobachtet. Es wurde die minimal zur Flockung nötige Koagulatormenge, ausgedrückt in Milliäq. pro Liter Mischung, berechnet.

7,22. Koagulation mit organischen Lösungsmitteln.

Die Koagulation mit Methanol, Isopropylalkohol und Aceton in Abhängigkeit vom Veresterungsgrad ist untersucht und in Tabelle 10 dargestellt worden. Das niedrigveresterte Präparat flockt am besten mit Isopropylalkohol, das hochveresterte mit Aceton.

Tabelle 10.

Koagulierbarkeit des Oxypropylesters der Pektinsäure mit organischen Lösungsmitteln in Abhängigkeit vom Veresterungsgrad.

Koagulatoren	Veresterungsgrad in %				
	0	25	50	75	100
Zur Koagulation nötige Menge in Vol.-%					
Methanol	87,5	87,5	--	--	--
Aethanol	70,0	82,0	--	--	--
Isopropylalkohol	62,0	65,0	74,0	82,0	85,0
Aceton	65,0	70,0	77,5	80,0	82,0

Es wurden je 5 cm³ wässriger Lösung des Oxypropylesters der Pektinsäure gleicher Konzentration wie im vorangehenden Versuch verwendet. Diese wurden in 10 cm³ Lösungsmittel, die mit Wasser auf verschiedene Konzentrationen verdünnt wurden, gebracht. Nach 10 Minuten wurde die Mischung beobachtet. Es wurde die minimale zur Flockung nötige Menge an organischen Lösungsmitteln in der Koagulationsmischung in Volumenprozent berechnet.

7,3. Gelierfähigkeit.

Es muss erwartet werden, dass bei Einführung von Oxypropylgruppen das Geliervermögen der Pektinstoffe wesentlich beeinflusst wird. Das Geliervermögen von Oxypropylestern hohen Veresterungsgrades (70 - 100 % verestert)

wurde nach üblichen Methoden (91, 107) an 2-proz. wässrigen Lösungen unter Zusatz von 65 % Zucker und variablen Mengen Weinsäure geprüft. Es konnte in Uebereinstimmung mit den Angaben der Literatur (156) in keinem Falle eine Gelierung beobachtet werden. Niederveresterte Oxypropylester geben ähnlich wie die Methylester Ca-Pektinat-Gele.

8. EINWIRKUNG VON PEKTINASE.

Es ist bekannt, dass die Aktivität des Enzyms Pektinase auf Pektinsäure mit zunehmender Veresterung der Pektinsäure abnimmt. In den folgenden Untersuchungen wird studiert, ob und in welchem Ausmass die Angreifbarkeit des Substrates durch Veresterung der Pektinsäure mit Propylenoxyd beeinflusst wird. Der Umfang des Kettenabbaues wurde durch die Abnahme der Viskosität und Zunahme der Aldehydendgruppen erfasst. Für die Untersuchungen wurde ein Pektinasepräparat des Handels *) verwendet.

8.1. Abbauversuche an Oxypropylester der Pektinsäure.

Aus den Endgruppenbestimmungen und den Viskositätsmessungen ist die Angreifbarkeit des Substrates mit steigendem Veresterungsgrad deutlich feststellbar. Sie verläuft in Reihenfolge des Verseifungsgrades (Tabelle 11, Figur 9).

Tabelle 11.

Einfluss des Veresterungsgrades von Oxypropylester der Pektinsäure auf den enzymatischen Abbau durch Pektinase.

Reaktionszeit in Stunden	Veresterungsgrad in %									
	100	75	50	25	0	100	75	50	25	0
	Viskosität Z in % von Z ₀					Aldehyd %				
1	100,0	96,4	95,8	91,5	88,4	0	0	1,3	5,2	5,2
3	95,8	93,9	92,7	80,4	79,1	5,5	6,5	9,1	13,0	15,3
6	93,9	91,5	88,4	74,2	68,6	6,5	5,2	10,4	18,2	18,2
10	93,9	92,7	82,8	71,1	60,0	7,8	10,4	16,9	31,2	36,5
16	87,2	86,5	74,8	63,1	57,5	10,4	18,2	26,0	46,9	57,1

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

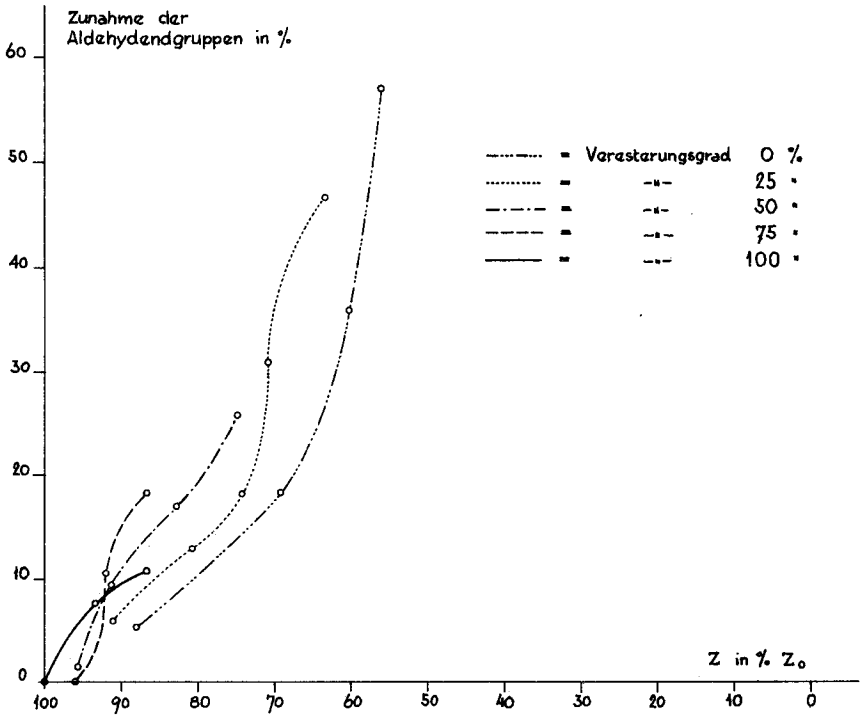
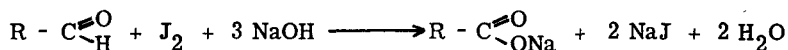


Fig. 9. Beziehung zwischen Endgruppenzunahme und Viskositätsabnahme beim enzymatischen Abbau von Oxypolypektin verschiedenen Veresterungsgrades.

Die Untersuchungen wurden an Lösungen ausgeführt, die ähnlich wie bei den Koagulationsversuchen beschrieben, hergestellt wurden. Die Ausgangslösungen enthielten alle gleiche Mengen an Polygalakturonsäure (0,96 Milliäq. in 40 cm^3) und an sonstigen Elektrolyten und unterschieden sich nur durch den unterschiedlichen Veresterungsgrad der Polygalakturonsäure mit Propylenglykol (0 %, 25 %, 50 %, 75 %, 100 %). Je 40 cm^3 Lösung wurden in einen 100 cm^3 Messkolben pipettiert, mit 5 cm^3 Zitratpuffer vom pH 3,9 versetzt (Mischung gleicher Volumina 0,1-n. Dinatriumzitat und 0,1-n. Salzsäure), auf 35°C erwärmt und darauf mit 5 cm^3 2-proz. Pektinaselösung versetzt. Man liess das Enzym verschieden lange Zeiten einwirken und stoppte die Reaktion durch Zugabe eines bestimmten Ueberschusses an 0,25-n. Natronlauge ab. Die Laugenzugabe bewirkte eine Verseifung aller Estergruppen, die Neutralisation des Pufferzusatzes und ausserdem einen Ueberschuss von 5,0 Milliäq. Natronlauge im Reaktionsgemisch. Die Messkolben wurden auf 100 cm^3 aufgefüllt und 1 Stunde stehen gelassen. Sie enthielten nun alle die gleichen Konzentrationen an Na-Pektat und sonstigen Elektrolyten. Die Kettenlänge, als einzige Variable, konnte bestimmt werden. Je 40 cm^3 wurden für die Bestimmung der Endgruppen entnommen. Die restlichen 60 cm^3 wurden nach 14 Stunden für die Viskositätsmessungen verwendet.

In zahlreichen früheren Arbeiten (141, 170, 212) wurde bereits die Zunahme der Aldehydendgruppen und die Abnahme der Viskosität für die Verfolgung des enzymatischen Pektinabbaues herangezogen. Bekanntlich enthalten die Pektinlösungen bereits vor dem Abbau reduzierende Gruppen, deren Menge aber mit dem Molekulargewicht in keinem direkten Verhältnis steht. Doch gibt ihre Zunahme ein direktes Mass für den Umfang der Reaktion und eignet sich in gleichem Masse für hochmolekulare als auch niedermolekulare Präparate.

Die Endgruppen wurden nach der Methode von WILLSTÄTTER und SCHUDEL (240) bestimmt. Die Analyse beruht auf der Oxydation der Aldehydgruppen durch alkalische Hypojoditlösung nach folgendem Reaktionsschema :



Das überschüssige Jod wird nach beendeter Reaktion mit Natriumthiosulfat in bekannter Weise zurücktitriert. Für die Erzielung einwandfreier, reproduzierbarer Resultate ist es wichtig, bestimmte Arbeitsvorschriften einzuhalten, da sonst Nebenreaktionen, wie z. B. die Bildung von Natriumjodat eintreten können.

Für die Aldehydbestimmung wurde die zur Unterbrechung der Enzym-
einwirkung alkalisch gemachte Analysenlösung mit 0,1-n. Schwefelsäure ge-
gen Bromthymolblau neutralisiert. Dann wurden der doppelte Ueberschuss
an 0,1-n. Jodlösung und anschliessend die anderthalbfache Menge 0,1-n. Na-
atronlauge (bezogen auf die Jodlösung) zugegeben. Um Nebenreaktionen zu ver-
meiden, muss die Natronlauge unter starkem Rühren langsam, tropfenweise wäh-
rend etwa zwei Minuten zugesetzt werden. Nach 20 Minuten Reaktionszeit, vom er-
sten Tropfen Lauge an gerechnet, wurde die Reaktion durch Ansäuern mit 1-5 cm³
verd. Schwefelsäure unterbrochen. Die genaue Einhaltung der Reaktionszeit
wurde mit der Stoppuhr kontrolliert, da bereits kleine Zeitdifferenzen merk-
bar abweichende Werte verursachen können. In der sauren Lösung wurde das
unverbrauchte Jod nach einer Stunde mit 0,1-n. Natriumthiosulfatlösung ge-
gen Stärkeindikator zurücktitriert. Die Hälfte der verbrauchten Jodmenge in
Äquivalenten entspricht dem Gehalt an Aldehydgruppen.

Um die Zunahme der Aldehydendgruppen als Folge der Enzym-Ein-
wirkung zu erhalten, wird von der Aldehyd-Menge der abgebauten Präparate
der Aldehydgehalt der nicht abgebauten Ausgangslösung subtrahiert. Die der-
art gefundene Zunahme an Aldehydendgruppen ist ein Mass für die enzymati-
sche Kettenspaltung. Sie wird in Prozenten der Milliäquivalente Gesamturon-
säure ausgedrückt und als Aldehydprozent (Aldehyd %) bezeichnet.

Für die Messungen der Viskosität wurden die Lösungen durch G-3 Glas-
filternutschen filtriert und im Höppler-Viskosimeter bei 20,0°C gemessen. Die
Viskosität wird durch die Zähigkeitszahl, wie an anderer Stelle beschrieben,
ausgedrückt. Der Abbau ist durch den prozentualen Anteil der Viskosität der
abgebauten Lösung Z an der Viskosität der Ausgangslösung (Z_0) ausgedrückt
worden.

Diese Prozentzahlen können allerdings nur als relatives Mass des en-
zymatischen Abbaues gewertet werden. Bekanntlich genügt schon die Spaltung
eines kleinen Prozentsatzes der glykosidischen Bindungen, um die Viskosität
auf die Hälfte ihres ursprünglichen Wertes sinken zu lassen.

Um einen Einblick in den Reaktionsmechanismus der Kettenspaltung
der verschieden veresterten Derivate zu erhalten, ist in Figur 9 die Abnahme
der Viskosität in Abhängigkeit der Zunahme der Aldehydendgruppen graphisch
aufgetragen worden. Die Kurven zeigen, dass mit steigendem Veresterungsgrad

das Verhältnis zwischen Viskositätsabnahme und Aldehydendgruppenzunahme derart ändert, dass bei hoher Veresterung eine bevorzugte Spaltung der Ketten vom Rande her angenommen werden darf.

8,2 Vergleichende Untersuchungen über die Oxypropyl-, Oxyäthyl- und Methylester der Pektinsäure verschiedenen Veresterungsgrades.

Es ist bekannt, dass die enzymatische Hydrolyse der Polygalakturonsäurekette durch das Enzym Pektinase durch Veresterung der Carboxylgruppen mit Alkoholen und der sekundären Hydroxylgruppen mit Säuren, wie z.B. Essigsäure, beeinflusst wird. Ein Vergleich verschiedener Derivate zeigt, dass Azetylgruppen eine stärker hemmende Wirkung auf den Abbau ausüben als Estergruppen der Carboxylgruppen. Es kann daher angenommen werden, dass die sekundären Hydroxylgruppen für die Bildung eines Enzymsubstratkomplexes wesentlich sind, während die Carboxylgruppen für den Abbau an sich unwesentlich sind. Derivate der Carboxylgruppen dürften demnach den Pektinabbau nur indirekt hindern, indem die langen Alkoholreste die glykosidischen Bindungen abdecken und dem Enzym schwer zugänglich machen. Es ist zu erwarten, dass mit zunehmender Grösse der Esterketten, also z. B. in der Reihenfolge Methyl-, Oxyäthyl-, Oxypropylester, die glykosidischen Bindungen besser abgedeckt werden, und somit der Abbau stärker gehindert wird.

In den folgenden Untersuchungen wurde Pektinase auf verschiedene Ester mit möglichst gleichem Pektinsäuregerüst einwirken gelassen. Somit konnte - an möglichst polymeranalogen Derivaten - der Einfluss der Art der Ester auf den enzymatischen Abbau festgestellt werden.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 12, 13 und 14 und in den Figuren 11, 12, 13 einander gegenübergestellt. Sie zeigen deutlich, dass mit zunehmender Länge der Seitenketten eine vermehrte Hemmung des enzymatischen Abbaues eintritt.

In Figur 10 sind Viskositätsabnahme und Endgruppenzunahme der verschiedenen Derivate mit einem Veresterungsgrad von 50% einander gegenübergestellt. Sie zeigen, dass der Mechanismus des Kettenabbaues von der Länge des eingeführten Substituenten abhängig ist. Zu 50% veresterter Oxypropylester wird wahrscheinlich bevorzugter vom Rande her angegriffen als zu 50% mit Aethylglykol oder Methanol veresterte Pektinsäure.

Tabelle 12.

Einfluss des Veresterungsgrades von Methylestern der Pektinsäure
auf den enzymatischen Abbau durch Pektinase.

Reaktions- zeit in Stunden	Veresterungsgrad in %							
	69,3	50	25	0	69,3	50	25	0
	Viskosität Z in % Z ₀				Aldehyd-%			
1	90,4	84,3	80,8	72,3	2,6	6,5	14,3	16,9
3	81,8	73,3	63,8	49,6	15,6	18,2	22,1	20,8
6	76,2	63,8	47,1	39,8	31,0	33,8	37,8	43,0
10	70,5	47,1	41,9	24,2	31,2	37,4	39,0	47,9
13	68,9	38,6	32,9	18,1	44,3	48,2	56,0	58,6

Tabelle 13.

Einfluss des Veresterungsgrades von Oxyäthylestern der Pektinsäure
auf den enzymatischen Abbau durch Pektinase.

Reaktions- zeit in Stunden	Veresterungsgrad in %									
	100	75	50	25	0	100	75	50	25	0
	Viskosität Z in % von Z ₀					Aldehyd-%				
1	97,8	92,1	74,0	66,5	62,5	0	2,6	7,5	20,8	17,0
3	86,2	74,0	64,1	62,5	59,7	3,9	9,1	19,5	29,9	29,9
6	79,9	63,7	62,5	54,6	51,0	7,6	15,6	27,3	36,4	39,0
10	62,5	53,4	51,0	46,6	38,7	24,7	31,2	35,1	41,7	46,8
16	51,8	49,4	43,9	38,7	33,2	39,0	41,7	44,2	48,1	53,3

Zunahme der Aldehyd-
endgruppen in %

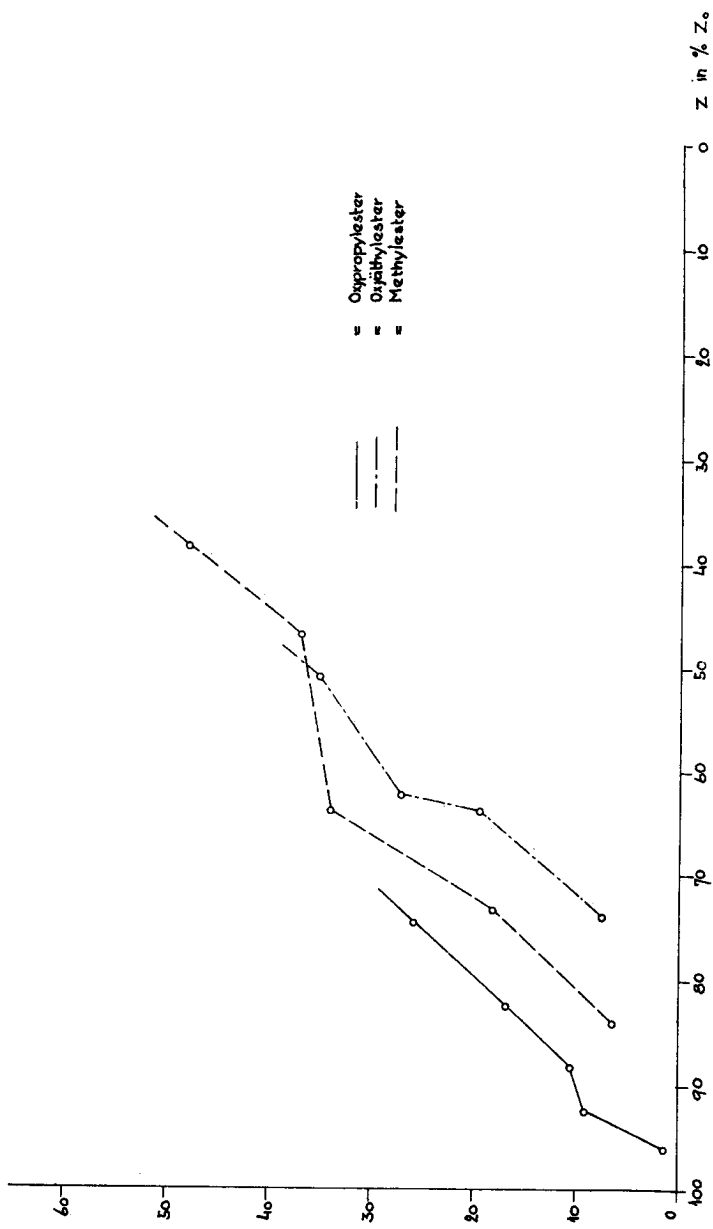


Fig. 10. Beziehung zwischen Endgruppenzunahme beim enzymatischen Abbau von Oxypropyl-, Oxyäthyl- und Methyl-ester der Pektinsäure mit einem Veresterungsgrad von 50 %.

Tabelle 14.

Einfluss des Veresterungsgrades von Oxypropylestern der Pektinsäure
auf den enzymatischen Abbau durch Pektinase.

Reaktions- zeit in Stunden	Veresterungsgrad in %									
	100	75	50	25	0	100	75	50	25	0
	Viskosität Z in % von Z ₀					Aldehyd-%				
1	100	96,4	95,8	91,5	88,4	0	0	1,3	5,2	5,2
3	95,8	93,9	92,7	80,4	97,1	6,5	6,5	9,1	13,0	15,6
6	93,9	91,5	88,4	74,2	88,6	6,5	5,2	10,4	18,2	18,2
10	93,9	92,7	82,8	71,1	60,0	7,8	10,4	16,9	31,2	36,5
16	87,2	86,5	74,8	63,1	57,5	10,4	18,2	26,0	46,9	57,1

Um die Untersuchungen an polymeranalogen Derivaten durchzuführen, wurde ein zu etwa 70 % mit Methanol verestertes Pektin verwendet, das vorsichtig mit Natronlauge verseift und anschliessend mit Aethylenoxyd bzw. Propylenoxyd heterogen verestert wurde.

Je 50 g Ausgangspektin wurden mit dem doppelten Ueberschuss 0,2-n. alkoholischer Natronlauge (50 %) versetzt und unter heftigem Schütteln 5 Stunden bei Zimmertemperatur einwirken gelassen. Nun wurde der Niederschlag auf einer G-2 Glasfilternutsche abgetrennt, mit 50-proz. Alkohol und HCl-Alkohol (6 % HCl in 50-proz. Alkohol) ausgewaschen und mit 50-proz. Alkohol bis zur Chlor-Ionenfreiheit ausgewaschen und mit 96-proz. Alkohol nachgewaschen.

Die gewonnene Pektinsäure wurde je mit 150 g Aethylenoxyd bzw. Propylenoxyd und je 50 cm³ Wasser versetzt und unter Schütteln 96 Stunden belassen. Anschliessend wurden die Ester in Alkohol-Aether-Mischung gefällt, mit Alkohol und Aether ausgewaschen und getrocknet.

Aus den Pektinsäurederivaten (Pektinsäure-methylester, -oxyäthylester und -oxypropylester) wurden nun etwa 2,5-proz. Lösungen hergestellt und derart verdünnt, dass jede Lösung in 10 cm³ genau 0,96 Milliäq. Polygalakturonsäure enthielt.

Von diesen Ausgangslösungen wurden Lösungen gleicher Konzentrationen aber verschiedenen Veresterungsgrades der Pektinsäure, genau wie bei den Koagulationsversuchen beschrieben (Abschnitt 7,21), hergestellt, indem steigende Mengen an Natronlauge auf die Ester einwirken gelassen wurden. Die unterschiedlichen Elektrolytkonzentrationen wurden durch Zugabe von Salzsäure und Kochsalz wie beschrieben ausgeglichen. Es wurden Lösungen mit folgenden Veresterungsgraden der Pektinsäure hergestellt.

	Gehalt an Polygalakturonsäure Milliäq. in 40 cm ³	Veresterungsgrad in %
Pektinsäuremethylester	0,96	0, 25, 50, 69,3
Pektinsäureoxyäthylester	0,96	0, 25, 50, 75, 100
Pektinsäureoxypropylester	0,96	0, 25, 50, 75, 100

Je 40 cm³ Ausgangslösung wurden auf 35°C erwärmt, mit 5 cm³ Zitratpuffer vom pH 3,9 und mit 5 cm³ 2-proz. PektinaseLösung versetzt. Das Enzym wurde 1, 3, 6, 10 und 16 Stunden einwirken gelassen. Dann wurde die Reaktion, wie im voranstehenden Abschnitt 8,1 beschrieben, durch Zugabe von Natronlauge unterbrochen, und der Kettenabbau wurde titrimetrisch durch Bestimmung der Zunahme an Aldehydendgruppen bestimmt.

Wie die vorstehenden Untersuchungen zeigen, ist der Mechanismus der Kettenspaltung vom Umsetzungsgrad der Carboxylgruppen mit Propylenoxyd abhängig, da mit zunehmendem Veresterungsgrad nicht nur die Geschwindigkeit des Kettenabbaues abnimmt, sondern die Molekel auch bevorzugt vom Rande her angegriffen wird. Aehnliche Untersuchungen sind an Pektinstoffen ausgeführt worden, deren Carboxylgruppen mit Methanol und Aethylenoxyd(141) und deren sekundäre Hydroxylgruppen mit Essigsäure (212) verestert waren.

8.3. Koagulation mit Alkohol.

Im folgenden soll der Einfluss des Veresterungsgrades von Pektinsäure auf den enzymatischen Abbau durch Fällungsreaktionen untersucht werden.

69,3% und 0% mit Methanol veresterte Pektinsäure (mit dem gleichen Polygalakturonsäuregerüst) wurde verschieden lange Zeit mit Pektinase derart abgebaut, dass die abgebauten Lösungen den gleichen Gehalt an Aldehyd-

V.G. in %

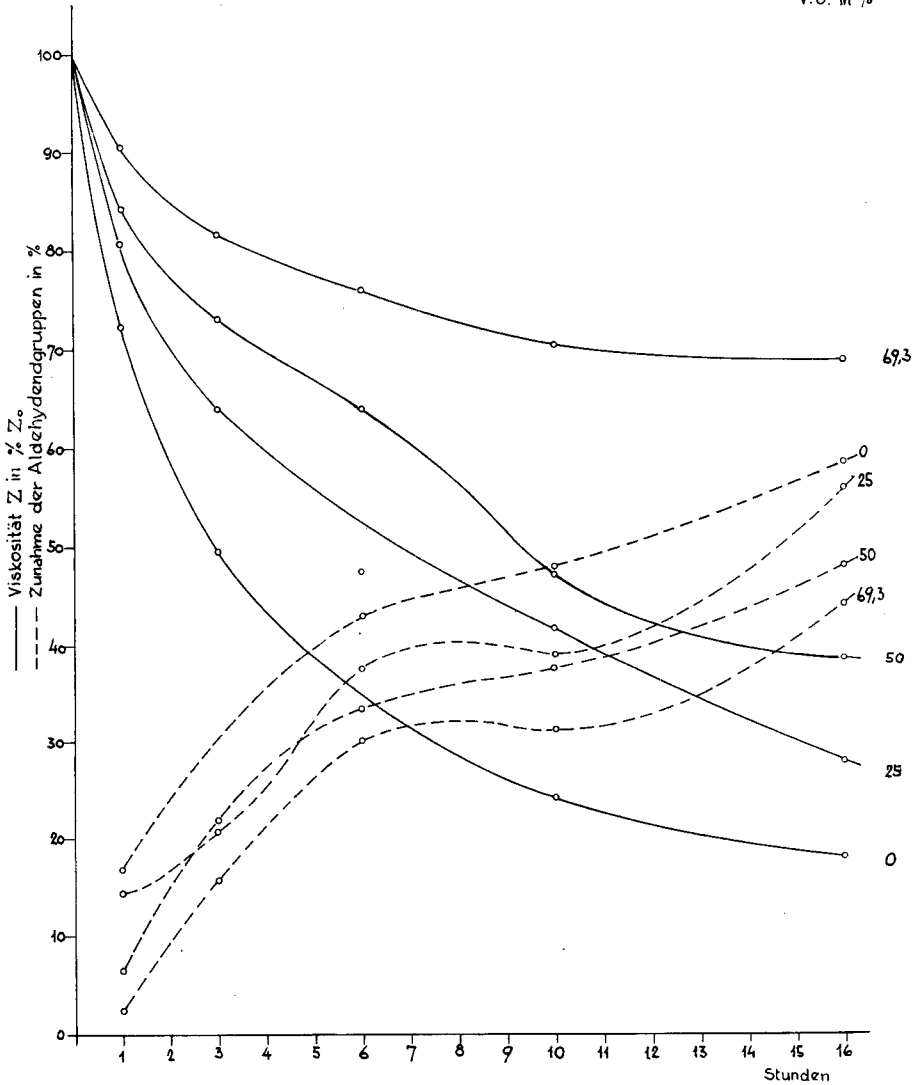


Fig. 11. Einfluss der Estergruppen auf die Abbaugeschwindigkeit durch Pektinase:
Pektin (Cuprex).

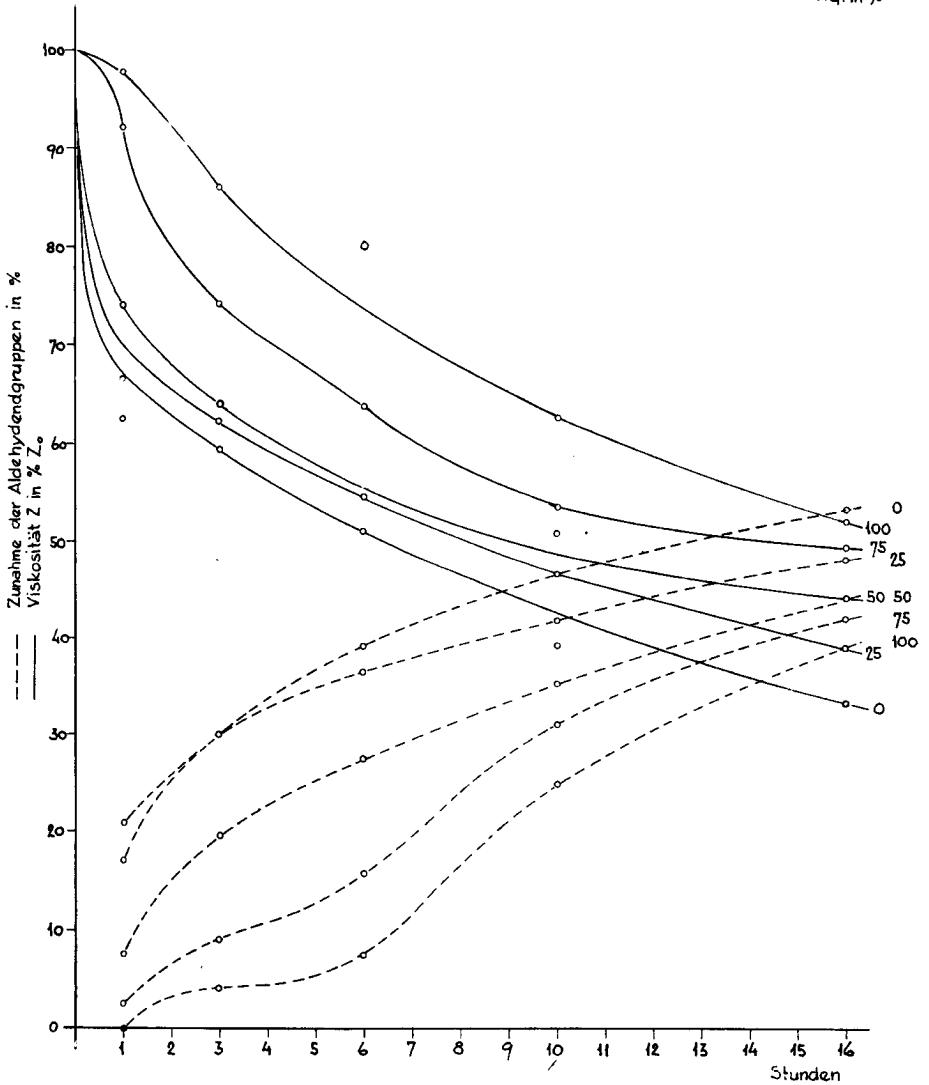


Fig. 12. Einfluss der Estergruppen auf die Abbaugeschwindigkeit durch Pektinase:
Oxyäthylester der Pektinsäure.

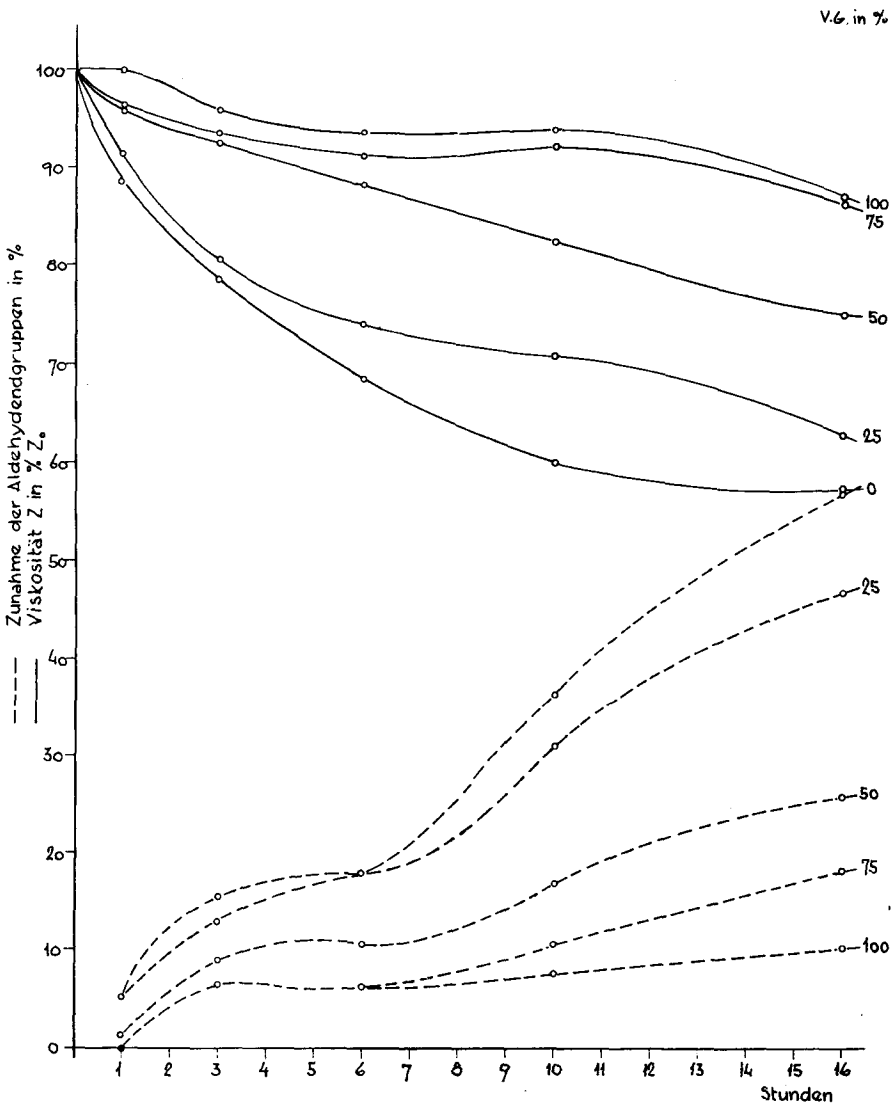


Fig. 13. Einfluss der Estergruppen auf die Abbaugeschwindigkeit durch Pektinase:
Oxypropylester der Pektinsäure.

gruppen aufwiesen. In beiden Lösungen wurden gleich viele glykosidische Bindungen gespalten. Die abgebauten Lösungen wurden verseift und auf ihre Fällbarkeit geprüft (Tabelle 15). Die Ergebnisse zeigen, dass vom hochveresterten Ausgangspektin in Alkohol verschiedener Konzentration durchwegs grössere Mengen des abgebauten Produktes ausgefällt werden können als vom niederveresterten Ausgangspektin. Das hochveresterte Pektin besitzt also bei gleichem Umfang des enzymatischen Abbaues längere Ketten als das niederveresterte. Es muss somit bevorzugt vom Rande her angegriffen werden.

Tabelle 15.

Fraktionierte Fällung in Alkohol von bei verschiedenem Veresterungsgrad enzymatisch abgebauten Pektinstoffen.

Ausgangsmenge Pektinstoff: 0,947 Milliäq. in 10 cm³

Alkoholgehalt der Fällungslösung in%	Veresterungsgrad			
	0%		69,3%	
	gefällte Fraktionen Milliäq.	%	gefällte Fraktionen Milliäq.	%
48	0,880	93,0	0,894	94,5
38	0,861	91,0	0,871	92,0
30	0,766	80,9	0,785	82,9
24	0,690	72,8	0,737	77,7

Je 10 cm³ Pektinlösung mit einem Gehalt an 0,947 Milliäq. Polygalakturonsäure und einem Veresterungsgrad von 69,3% und 0% (aus der hochveresterten Lösung durch Verseifen hergestellt) und gleichem Gehalt an Elektrolyten wurden bei 30°C mit 5 cm³ Azetatpuffer (pH 3,9) und 5 cm³ 2-proz. Pektinase-lösung versetzt. Die Reaktion wurde nach 16 Stunden (für das niederveresterte Präparat) und nach 21 Stunden (für das hochveresterte Präparat) durch Zugabe von Natronlauge unterbrochen. Die Aldehydendgruppen wurden wie bereits beschrieben bestimmt und betragen für beide Präparate 1,55 Milliäq.

Nun wurden die Lösungen zur Verseifung der Estergruppen stehen gelassen, neutralisiert und gegenseitig in der Elektrolytkonzentration ausgeglichen. Anschliessend wurden sie in gleichen Volumen Alkohol (96%, 76%, 60% und 48% gefällt. Der Niederschlag wurde auf einer G-3 Glasfilternutsche abfiltriert, mit HCl-Alkohol und Alkohol ausgewaschen, in 125 cm³ 0,1-n. Natronlauge gelöst und titrimetrisch bestimmt.

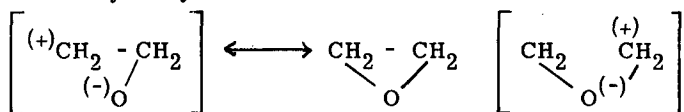
9. BESPRECHUNG DER UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE.

Die Umsetzung der Pektinstoffe mit Propylenoxyd erweist sich als eine äusserst praktische Methode zur Einführung von Estergruppen. Die Reaktion erfolgt weitgehend analog den Umsetzungen mit Aethylenoxyd und anderen Epoxyden (42). In Uebereinstimmung mit Angaben der Literatur erfolgt in Abwesenheit von Wasser keine Reaktion. Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Wassergehalt erklärt sich aus der Verdünnung des Reaktionsgemisches und der erhöhten Hydrolyse des Epoxydes zu Glykol, die bis zu 60 % betragen kann. Die Einwirkung von Propylenoxyd scheint einen grösseren Abbau als diejenige von Aethylenoxyd (42) hervorzurufen.

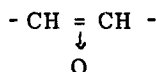
Bei der Veresterung von Pektinsäure mit Propylenoxyd entsteht ein Isomerengemisch von Oxypropylestern, bestehend aus einem Ester mit einer primären und aus einem solchen mit einer sekundären Hydroxylgruppe am Alkylradikal des Esters. Zur Erklärung dieser Erscheinung sollen im folgenden neuere Anschauungen über den Zustand und die Reaktionsweise der Epoxyde herangezogen werden.

Die Struktur und der Reaktionsmechanismus der Epoxyde war seit jeher Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Formell können sämtliche Reaktionen dieser Verbindungen mit Hilfe der klassischen Dreiringformel von WURTZ (243) erklärt werden. Auf die früheren Auffassungen über Struktur und Spaltung des Alkylenoxyd-Ringes soll hier nicht näher eingegangen werden (88, 120, 121, 140, 147, 148, 149, 153, 200-208).

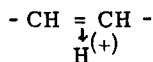
Bei Aethylenoxyd können zwei mesomere Grenzzustände vorkommen:



Daneben wird eine π -Komplex-Formulierung



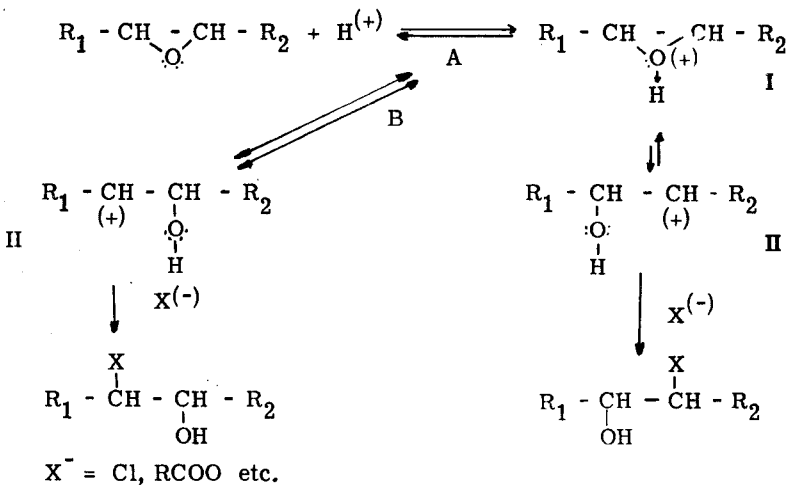
vorgeschlagen, wobei es sich bei diesem im Gegensatz zum π -Komplex nach DEWAR



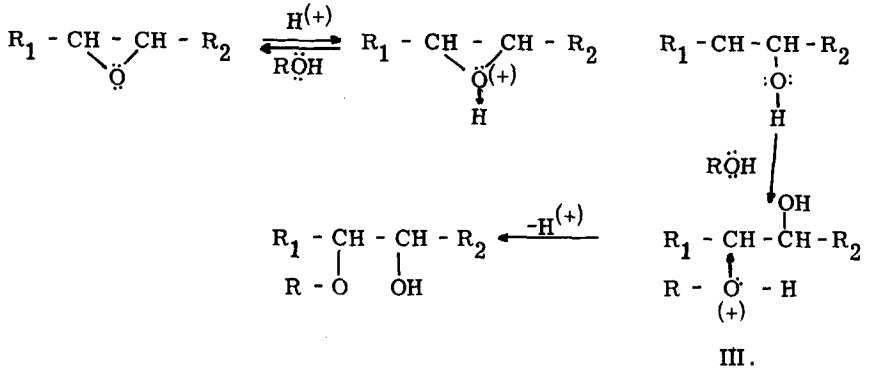
um eine neutrale Substanz handelt, d.h. nach moderner Auffassung kann der Zustand der Epoxyde nicht mit Hilfe einer klassischen Strukturformel erschöpfend wiedergegeben werden (Vgl. KARRER (110); McDOWELL (142); ROBINSON (182, 183); LINNET (128); SUGDEN (225); EISTERT (65); ESCHEN-MOSER (66); JOHNSON (106); DEWAR (57)).

Was die Reaktionsweise der Epoxyde anbetrifft, hat man zum vor-nerein zwischen dem Angriff von elektrophilen und nukleophilen Reaktions-partnern zu unterscheiden. Als naheliegendste Beispiele dieser beiden Reak-tionstypen kann die saure (elektrophile) und alkalische (nukleophile) Aufspal-tung der Epoxyde angeführt werden. Wie die kinetischen Messungen von BRÖNSTED, KILPATRICK und KILPATRICK (27) zeigen, treten diese Reak-tionstypen kaum einheitlich auf (Vgl. HAMMETT (78)). Nachstehend sollen die beiden extremen Reaktionstypen dargestellt werden, da an Hand ihres hypo-thetischen Mechanismus, dessen elektronentheoretische Interpretation Gegen-stand neuester Publikationen amerikanischer Autoren ist, der Verlauf der Re-aktion in erster Annäherung vorausgesagt werden kann.

Die hypothetisch extrem elektrophil verlaufende säurekatalysierte Aufspaltung (227) wird durch den Angriff des elektrophilen Protons der Säure auf den Sauerstoff des Epoxyds eingeleitet. Es kommt dadurch zur Bildung eines instabilen Oxonium-Ions (I), das durch Ringaufspaltung in ein Carbonium-Ion (II) übergeht, welches ein in Lösung befindliches Anion X^- addiert. Es soll darauf hingewiesen werden, dass dieses Reaktionsschema nur als Extremfor-mulierung aufzufassen ist. So ist z.B. den Carboniumkationen (II) wohl keine reelle Existenz zuzuschreiben.

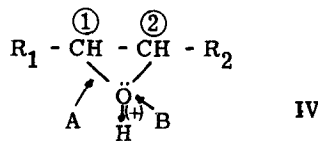


Das Reaktionsschema zeigt, dass im Extremfall kein Unterschied zwischen der Aufspaltung mit anorganischen oder organischen Säuren besteht. Ebenso ist die säurekatalysierte Alkohololyse der Epoxyde analog, d.h. wie folgt aufzufassen:

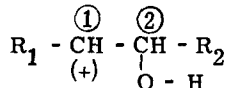


Das Reaktionsschema zeigt, dass hier das Molekül ROH vermöge der einsamen Elektronenpaare des Sauerstoffes die Rolle des Anions X⁻ übernimmt. Das damit gebildete Oxonium-Ion (III) zerfällt unter Eliminierung eines Protons.

Die oben angegebene Formulierung der Aufspaltung der Epoxyde zeigt deutlich, dass im allgemeinen zwei isomere Aufspaltungsprodukte entstehen können. Die Zusammensetzung des Isomerengemisches hängt von der Natur der Substituenten R₁ und R₂ ab, sollte aber in erster Annäherung von der Natur des Anions unabhängig sein (206). Im Oxonium-Kation (IV)



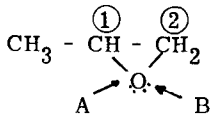
wird diejenige CH-O-Bindung leichter gespalten, die zum stabileren Carboniumkation führt. Die Stabilität der beiden in Frage stehenden Kationen ist nun hauptsächlich eine Funktion von R₁ und R₂. Substituenten R₁ mit negativem Induktiv-Effekt (-I) oder negativem Elektromer-Effekt (-E) erleichtern die Spaltung bei A, weil sie die Elektronendichte des C₁ relativ zur entsprechenden Atomanordnung mit R₁ = H erhöhen, d.h. das durch Spaltung entstehende Carbonium-Ion



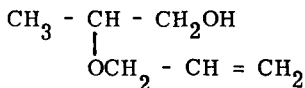
stabilisieren *) **).

Umgekehrt erschweren Substituenten R_2 mit positivem Induktiv- (+I) oder Elektronen- Effekt (+E) die Spaltung bei B.

Beim Propylenoxyd



hat der negative Induktiveffekt der Methylgruppe zur Folge, dass die Spaltung des entsprechenden Oxonium-Ions vorwiegend bei A erfolgt, wobei ein primärer Alkohol entsteht. SWERN, BILLEN und KNIGHT (227) erhielten bei der sauren Alkoholyse (prim. Alkohol) mit Allylalkohol hauptsächlich den sekundären Allyläther



neben kleinen Mengen isomeren primären Aether (sek. Alkohol).

Es kann nicht erwartet werden, dass einheitlich sekundärer Aether entsteht, weil einerseits der Induktiveffekt der Methylgruppe relativ schwach ist und andererseits bei der vorherigen Ueberlegung die sterische Anordnung der Reaktionspartner ausser acht gelassen würde. Wenn zum Beispiel im Reaktionsgemisch das C_2 -Atom sterisch unter dem unmittelbaren Einfluss einer negativen Partikel zu stehen kommt, so ist vorauszusehen, dass die C_2 -O-Bindung leichter gespalten wird. Diese Möglichkeit ist besonders bei hochmolekularen Säuren, wie Pektinsäure, nicht ausser acht zu lassen.

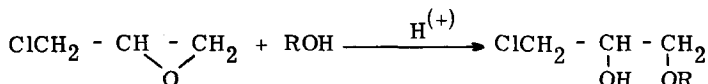
CHITWOOD und FREURE (34) erhielten mit verschiedenen Alkoholen ein Gemisch von primären und sekundären Aether, wobei sie bestätigen, dass bei abnehmender Säuremenge die Ausbeute an sekundären Alkoholen zunimmt. COX, NELSON und CRETCHER (36) erhielten mit Propylalkohol bei 180° - 205°C ebenfalls kein einheitliches Produkt. Unter diesen energischen Bedingungen ist

*) Betreffend der Elektronen verschiebender Effekte vgl. JOHNSON in H. GILMAN, Organic Chemistry, New York (1947).

**) Vgl. die Leichtigkeit der kryptoionischen Spaltung von primären, sekundären und tertiären Alkoholen oder die Basizität von mono-, di- oder tri-substituierten Aminen.

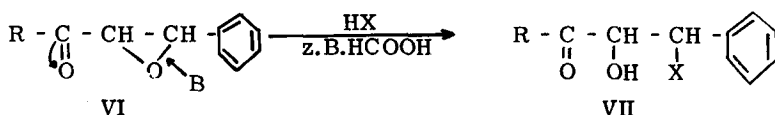
vorauszusehen, dass äusserer Einfluss von Temperatur und Druck eine einheitliche Reaktion von Anfang an wahrscheinlich macht.

Als Beispiel des Einflusses eines Substituenten mit positivem I-Effekt soll das Epichlorhydrin erwähnt werden, das bei der sauren Alkoholyse einheitlich sekundäre Alkohole (primäre Aether) liefert (BLANCHARD (15), FOURNEAU und RIBAS (69, 70) KHARASCH und NUDEMBERG (113)) :



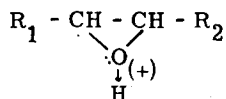
In der modernen Literatur wird allgemein angenommen, dass man bei höheren Temperaturen eine unspezifische Spaltung erhält (34), weil dabei die Elektronendichten sich ausgleichen.

Der starke positive Elektromer-Effekt der Acyl-Gruppe $\text{R}-\text{C}=\text{O}$ bewirkt bei entsprechenden Epoxyden ebenfalls einen einheitlichen Reaktionsverlauf. So entstehen nach BAKER und ROBINSON (5) bei der sauren Hydrolyse von Epoxyden vom Typus (VI) ausschliesslich β -Oxyketone (VII) (durch Aufspaltung bei B):



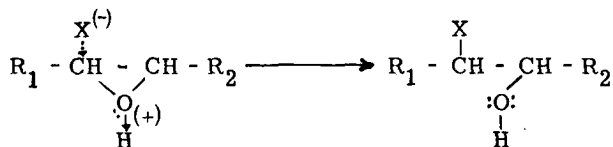
Wie eingangs erwähnt, stellt das obige Schema den extremen elektrophilen Mechanismus dar. Dieser Reaktionsverlauf wäre höchstens mit einer sehr starken Säure zu erwarten, deren konjugierte Base (Säureanion) sehr schwach nukleophile Eigenschaften besitzt. Kinetische Messungen ergeben (78), dass dies tatsächlich bei der stärksten anorganischen Säure, bei HClO_4 , der Fall ist. Ueber Reaktionsgeschwindigkeit bei der sauren Aufspaltung vgl. SMITH (206) und BRÖNSTED, KILPATRICK und KILPATRICK (27).

Die Resultate kinetischer Messungen, die Reaktionen zweiter und dritter Ordnung ergeben, beweisen, dass der Zerfall des Oxonium-Ions (I)



nicht von selbst in der vorne angegebenen Weise in ein Carbonium-Ion (II),

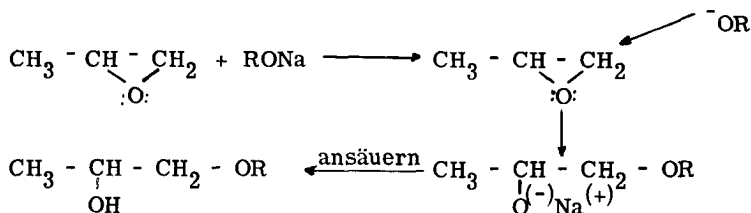
sondern gleichzeitig mit der Anlagerung des nukleophilen Reaktionspartners erfolgt (WINSTEIN und LUCAS (241)):



Diese Tatsache und die Möglichkeit, dass auch in saurer Lösung rein nukleophile Substitution eintritt, sowie sterische Einflüsse, die besonders bei hochmolekularen Reaktionspartnern von Bedeutung sein können, erschweren die eindeutige Voraussage des Reaktionsproduktes.

Es soll hier noch erwähnt werden, dass im Unterschied zur säurekatalysierten Aufspaltung die alkalische Aufspaltung der Epoxyde durch den Angriff eines nukleophilen Reaktionspartners eingeleitet wird. Es ist daher vorauszu- sehen, dass dieser Angriff nicht am Sauerstoff, sondern an einem der ihm an- haftenden C-Atome erfolgt, und zwar an demjenigen, welches die kleinere Elek- tronendichte besitzt.

So erhielten SWERN, BILLEN und KNIGHT (227), CHITWOOD und FREURE (34), REEVE und SADLE (178) aus Propylenoxyd mit Natriumalkoholat (Allylalkohol, Methanol, Aethanol, Isopropylalkohol, n-Butanol, 2-Aethyl- hexa- nol etc.)



beinahe ausschliesslich den primären Aether (sekundären Alkohol).

Die neutrale Aufspaltung der Epoxyde gelingt in den meisten Fällen, be- sonders in nichtwässrigem Medium, gar nicht oder nur in Spuren. So werden z.B. die Epoxyde durch Alkohol (120, 121) oder niedermolekulare organische Säure (88) ohne Katalysator nicht aufgespalten. Anders sind die Verhältnisse in Gegenwart von Wasser, indem, speziell bei höheren Temperaturen, die Epoxyde zu Glykolen aufgespalten werden.

Die Veresterung der Carboxylgruppen mit Propylenoxyd bewirkt eine Veränderung der Eigenschaften der Pektinstoffe, die teilweise - unabhängig von der Art der Substituenten - nur vom Umfange der Reaktion abhängig ist, teilweise von der Gestalt und Grösse des Substituenten beeinflusst wird. Beide Faktoren überlagern sich und müssen für die Erklärung der veränderten Eigenschaften meistens zusammen herangezogen werden.

Unabhängig von der Art des Substituenten ist die Abnahme des Elektrolytcharakters der Fadenmolekel mit zunehmender Umsetzung der Carboxylgruppen zu Estergruppen, die DEUEL (37, 38) und SPEISER und Mitarbeiter (213, 216) beobachtet haben. Auch die Stabilität der Esterbindung, z.B. der Methyl ester (146, 237, 215, 37, 143) und der Oxyäthylester (40) gegenüber Säuren und Basen, dürfte sich kaum von derjenigen der Oxypropylester unterscheiden.

Andererseits scheinen zahlreiche Eigenschaften von der Morphologie der Molekel und somit von der Gestalt des Substituenten abhängig zu sein. Wenn dies zutrifft, so müssen mit zunehmender Grösse der eingeführten Seitenketten in der Reihenfolge Methyl-, Oxyäthyl-, Oxypropylester kontinuierliche Änderungen des Verhaltens der Derivate beobachtet werden können.

Die Viskosität der wässrigen Lösungen des Oxypropylesters wird stärker erhöht (um 100 %), als beim Oxyäthylester (um 85 %) (42) und Methyl ester (47) beobachtet wird.

Die Koagulierbarkeit der wässrigen Lösungen verhält sich weitgehend analog den Untersuchungen an Oxyäthylester (1).

Untersuchungen über das Gelievermögen der Oxypropylester und ähnlicher Derivate sind bereits bekannt (42, 44, 53, 54, 153). Danach können mit niederveresterten Produkten in Gegenwart mehrwertiger Kationen feste Gele hergestellt werden. Hochveresterte Produkte vermögen mit Zucker und Säure nur sehr schwache Gele zu bilden. Im allgemeinen kann mit zunehmendem Veresterungsgrad eine kontinuierliche Abnahme des Gelievermögens beobachtet werden. Diese Abnahme des Gelievermögens bei Umsetzung der Carboxylgruppen zeigt ein grundsätzlich verschiedenes Verhalten gegenüber einer Substitution der sekundären Hydroxylgruppen, z.B. mit Essigsäure, bei welcher bereits wenige Azetylgruppen eine Gelierung verunmöglichen (30, 212).

Da der Geliermechanismus bei Einführung von Seitengruppen in die Kettenmolekel vor allem sterisch beeinflusst wird - wie zahlreiche Unter-

suchungen (37,38, 146, 213, 215, 237) beweisen - zeigen diese Angaben, dass eine solche sterische Hinderung bei Umsetzung der Carboxylgruppen von bedeutend geringerem Einfluss ist als bei einer Umsetzung der sekundären Hydroxylgruppen. Selbstverständlich wird bei einer Umsetzung der Carboxylgruppen zusätzlich die Aufladung der Molekel, die ihrerseits einen Einfluss auf das Geliervermögen ausübt (1, 42, 104), geändert.

Der Abbau durch das Enzym Pektinase zeigt die bei anderen Derivaten beschriebenen Besonderheiten (104, 141, 170) - langsamerer Abbau bei höherem Veresterungsgrad, bevorzugte Spaltung vom Rande der Molekel her - in ausgeprägterem Masse. Die fraktionierte Fällung des Methylesters verschiedenen Veresterungsgrades, der in gleichem Umfang abgebaut wurde, stellt eine direkte Bestätigung für einen verschiedenen Abbaumechanismus dar. Das hochveresterte Präparat lieferte längere, d.h. in Alkohol besser fällbare, Bruchstücke als das niederveresterte. Die Untersuchungen an Methyl-, Oxyäthyl- und Oxypropylester mit ähnlichem Polygalakturonsäuregerüst zeigen, dass der Umfang des enzymatischen Abbaues mit zunehmender Grösse des Substituenten abnimmt. Auch der Mechanismus des Kettenabbaues wird beeinflusst. Der Oxypropylester wird in stärkerem Masse vom Rande her abgebaut als der Oxyäthyl- und der Methylester. Diese Ergebnisse sind durchaus verständlich, denn die grosse Oxypropylseitenkette vermag die Kettenmolekel und ihre glykosidischen Bindungen viel besser abzudecken und vor dem Enzymangriff zu schützen als die anderen kleineren Seitenketten.

Der Oxyäthylester scheint eine optimale Entknäuelung der Kettenmolekel zu bewirken, er wird daher anfänglich statistischer als der Methylester vom Enzym angegriffen.

Allgemein kann festgestellt werden, dass durch Einführung von Seitengruppen, sei es durch Umsetzung der Carboxylgruppen mit Alkoholen oder der sekundären Hydroxylgruppen mit Säuren, eine Streckung der Fadenmolekel beobachtet wird (52, 46, 212). Ferner wird eine erhöhte Löslichkeit in Wasser und verminderte Koagulationsbereitschaft (1, 212) beobachtet, die nicht nur durch den veränderten Elektrolytcharakter der Molekel erklärt werden kann, sondern vor allem darauf zurückgeführt werden muss, dass das entknäuelte Molekül mit dem Lösungsmittel in erhöhtem Kontakt steht und die Seitenketten eine gegenseitige Annäherung und Koagulation erschweren.

Es kann als eine Bestätigung dieser morphologischen Betrachtungsweise angesehen werden, dass die beobachteten Phänomene kontinuierlich mit der

Grösse des Substituenten ansteigen. Bemerkenswert ist, dass die Viskosität der wässrigen Lösungen des gänzlich substituierten Derivates, welches also keine Carboxylgruppen und somit keinen Elektrolytcharakter mehr aufweist, durch Zusätze von Elektrolyten beeinflusst werden kann. Aehnliche Beobachtungen haben GLOOR und Mitarbeiter (76) an Hydroxyäthylzellulose gemacht. Es ist sehr wohl möglich, dass die Hydroxylgruppen, die bekanntlich ausgeprägte Dipole darstellen (139), in ihrem Dipolcharakter von dem Elektrolytgehalt der Lösung beeinflusst werden und ihrerseits einen Einfluss auf die Molekel ausüben.

10. ZUSAMMENFASSUNG.

1. Es wurde Oxypropylester der Pektinsäure verschiedenen Veresterungsgrades von 0 - 100 % durch Einwirkung von Propylenoxyd in Gegenwart von Wasser hergestellt. Die Veresterung erfolgte bereits bei Zimmertemperatur, sie wird jedoch durch Temperatursteigerung beschleunigt. Die Umsetzung erfolgte anfänglich in heterogener Reaktionsmischung. Anschließend, da die Pektinsäure bereits bei partieller Veresterung löslich wird, in homogener Reaktionsmischung. Während der Veresterung trat nur ein geringer Abbau der Kettenmolekel ein.
2. In wasserfreier Reaktionsmischung erfolgte keine Umsetzung, da hier eine Hydrolyse des Propylenoxyds, die erste Phase der Veresterung, praktisch nicht eintreten kann. Es konnte ein optimaler Wassergehalt für die Reaktion ermittelt werden.
3. Die hergestellten Derivate wurden durch Bestimmung der freien und veresterten Carboxylgruppen, der Gesamturonsäure, der Methoxygruppen, des Wassergehaltes, des Aschengehaltes, der Viskosität der wässrigen Lösungen usw. charakterisiert. Der Gehalt an Oxypropylgruppen wurde nach alkalischer Verseifung des Esters durch Oxydation des gebildeten 1,2- Propylenglykols mit Perjodat zu Acetaldehyd und Formaldehyd und Bestimmung der beiden Aldehyde ermittelt. Ferner wurde das bei der Veresterung nicht hydrolysierte Propylenoxyd, durch Umsetzung zu Chlorhydrin, quantitativ bestimmt.
4. Die Viskosität der wässrigen Lösungen steigt mit zunehmendem Veresterungsgrad des Derivates stark an. Nicht nur die Viskosität des partiell veresterten,

sondern auch die Viskosität des vollständig veresterten Derivates wird durch Zugabe von Elektrolyten, je nach Konzentration und Wertigkeit des Zusatzes, stark verändert.

5. Die Koagulierbarkeit des Oxypropylesters der Pektinsäure durch Neutralsalze und organische Lösungsmittel nimmt mit steigendem Veresterungsgrad ab.
6. Der Oxypropylester der Pektinsäure vermag keine Zucker-Säure-Gele zu bilden.
7. Der Pektinaseabbau des Oxypropylesters der Pektinsäure nimmt mit steigendem Veresterungsgrad ab und erfolgt bevorzugt vom Rande der Makromolekel her.
8. Ein Vergleich des Pektinaseabbaus von zu 50 % mit Methanol, Aethylenoxyd und Propylenoxyd veresteter Pektinsäure zeigt mit zunehmender Grösse des eingeführten Substituenten eine Abnahme der Abbaugeschwindigkeit und einen bevorzugten Kettenabbau vom Rande her.
9. An Pektinen verschiedenen Veresterungsgrades konnte ein verschiedener Mechanismus des enzymatischen Kettenabbaus durch fraktionierte Fällung der abgebauten Präparate bestätigt werden.

11. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) ANYAS-WEISZ, L. und H. DEUEL, *Helv.* 33, 559 (1950).
- 2) BAEYER, A., *B.* 33, 1569 (1900).
- 3) BAKER, G. L., nach RIPA, *Die Pektinstoffe*, Braunschweig (1937).
- 4) - und M.W. GOODWIN, *Delaw. Agr. Exp. Stat. Bull.* 234, 1 (1941).
- 5) BAKER, W. und R. ROBINSON, *Soc.* 124, 1798 (1932).
- 6) BARTLETT, P. D. und S. D. ROSS, *Am.Soc.* 70, 926 (1948).
- 7) BAUER, R. und G. MANTHE, *U. S. Patent* 1,979, 601 (1934).
- 8) BEAVEN, G. H., J. K. N. JONES und F. SMITH, *Chem. and Ind.* 17, 363 (1939).
- 9) BENNISON, E. W. und F. W. NORRIS, *Biochem. J.* 33, 1443 (1939).
- 10) BERGLUND, D. T., *Socker* 6, 219 (1950).
- 11) - *Ung. Patentanmeldung* B-16, 886 (1948).
- 12) BERGSTROM, S., *Z. physiol. Ch.* 238, 163 (1936).
- 13) BERTHELOT, M., *Liebig Ann.* /3/ 41, 299 (1854).
- 14) BIGOT, A., *Ann. chim. phys.* /6/ 22, 482 (1891).
- 15) BLANCHARD, L., *Bull. Soc. Chim.* /4/ 39, 1263 (1926).
- 16) BOCK, H., *Zuckerind.* 48, 591 (1940); *Ref. C. I.* 978 (1941).
- 17) - *Chem. Ztg.* 65, 461 (1941).
- 18) - und R. EINSELE, *Z. angew. Ch.* 53, 432 (1940).
- 19) - J. SIMMERL und M. JOSTEN, *J. pr. Ch.* 158, 8 (1941).
- 20) BOEHM, G., *Arch. exp. Zellforsch.* 22, 520 (1939).
- 21) BOESEKEN, J. und R. STUURMAN, *R.* 54, 657 (1935).
- 22) - und R. STUURMAN, *R.* 56, 1034 (1937).
- 23) BÖHME, H., *B.* 70, 379 (1937).
- 24) BRACONNOT, H., *Ann. chim. phys.* /2/ 28, 173 (1825).
- 25) - *Liebig Ann.* 7, 245 (1833).
- 26) BRESLAUER, M., *J. pr. Ch.* 20, 188 (1879).
- 27) BRÖNSTED, J.N., M. KILPATRICK und M. KILPATRICK, *Am. Soc.* 51, 428 (1929).
- 28) BRYANT, E. F., *U. S. Patent* 2, 480, 710 (1950).
- 29) BUSTON, H.W. und H.R. NANJI, *Biochem. J.* 26, 2090 (1932).
- 30) CARSON, J.F., *Am. Soc.* 68, 2723 (1946).
- 31) - *U. S. Patent* 2,520,123 (1950).
- 32) - und W.D. MACLAY, *Am. Soc.* 67, 787 (1945).
- 33) - und W.D. MACLAY, *Am. Soc.* 68, 1015 (1946).
- 34) CHITWOOD, H.C. und B.T. FREURE, *Am. Soc.* 68, 680 (1946).

- 35) CLASSEN, A., Therap. Monatsh. 11, 33 (1897); Ref. C. I, 395 (1897).
- 36) COX, H.L., W.L. NELSON und L.H. CRETCHER, Am. Soc. 49, 1080 (1927).
- 37) DEUEL, H., Ber. Schweiz. Bot. Ges. 53, 219 (1943).
- 38) - Mitt. Lebensmitt. Hyg. 34, 41 (1943).
- 39) - Helv. 26, 2002 (1943).
- 40) - Schweiz. Mediz. Wochenschr. 75, 661 (1945).
- 41) - Helv. 30, 1269 (1947).
- 42) - Helv. 30, 1523 (1947).
- 43) - Exper. 3, 151 (1947).
- 44) - Habilitationsarbeit E.T.H., Zürich (1947).
- 45) - und W. EGGENBERGER, Kolloid. Z. 117, 97 (1950).
- 46) - und G. HUBER, Helv. 33, 11 (1950).
- 47) - G. HUBER und R. LEUENBERGER, Helv. 33, 1226 (1950).
- 48) - G. HUBER und L. ANYAS-WEISZ, Helv. 33, 563 (1950).
- 49) - G. HUBER und J. SOLMS, Exper. 6, 138 (1950).
- 50) - und H. NEUKOM, Nature 159, 882 (1947).
- 51) - und H. NEUKOM, J. Polymer Sci. 4, 755 (1949).
- 52) - und H. NEUKOM, J. Polymer Sci. 4, 759 (1949).
- 53) - und H. NEUKOM, Makromol.Ch. 3, 13 (1949).
- 54) - H. NEUKOM und F. WEBER, Nature 161, 96 (1948).
- 55) - J. SOLMS und L. ANYAS-WEISZ, Helv. 33, 2171 (1950).
- 56) - und F. WEBER, Helv. 28, 1089 (1945).
- 57) DEWAR, M.J.S., The Electronic Theory of Organic Chemistry, Oxford (1949).
- 58) DOMINIK, W. und F. BARTKIEWCZOWNA, Ref. C. I, 490 (1926).
- 59) DREIFUS, H., U.S. Patent 2,055,892 (1937); Ref. C. I, 1332 (1937).
- 60) - U.S. Patent 2,055,893 (1937); Ref. C. I, 1332 (1937).
- 61) - F. Patent 744,401 (1933); C. II, 1586 (1933).
- 62) EHRlich, F., Chem. Ztg. 41, 197 (1917).
- 63) - in E. ABDERHALDEN, Handb. der biol. Arbeitsmethoden I, 11, S. 1503 (1936).
- 64) - und A. KOSMAHLY, Bioch. Z. 168, 263 (1926).
- 65) EISTERT, B., Chemismus und Konstitution, Stuttgart (1949).
- 66) ESCHENMOSER, A., Diss. E.T.H., Zürich (1951).
- 67) FARBENFABRIKEN, vorm. Fr. BAYER A.G., D.R. Patent 363,192 (1923); Ref. C. I, 2580 (1923).
- 68) FINDLEY, Th.W., D. SWERN und T. SCANLAN, Am. Soc. 67, 412 (1945).
- 69) FOURNEAU, E. und J. RIBAS, Bull. Soc. Chim. 39, 1584 (1926).
- 70) - und J. RIBAS, Bull. Soc. Chim. 41, 1046 (1927).

- 71) FRAENKEL-CONRAT, H., J. Biol.Ch. 154, 227 (1944).
- 72) - H.S. OLCOTT und M. COOPER, unveröffentl.;
Ref. bei 71).
- 73) FRANCON, J., Chim. et Ind. 29, 869 (1933); Ref. C. II, 3916 (1933).
- 74) GILMAN, H., Organic Chemistry, New York (1947).
- 75) - und L. FULLHEART, Am. Soc. 71, 1478 (1949).
- 76) GLOOR, W.E., B.H. MAHLMANN und R.D. ULLRICH, Ind. Eng. Chem. 42,
2150 (1950).
- 77) GUSTUS, E.L. und Ph. G.STEVENS, Am. Soc. 55, 378 (1933).
- 78) HAMMETT, L. P., Physical Organic Chemistry, New York & London (1940).
- 79) HANRIOT, M., Ann. chim. phys. /5/ 17, 114 (1879).
- 80) HARRIS, L. und B.M. SIEGEL, Am. Soc. 63, 2520 (1941).
- 81) HAWERLANDER, A., in C. ELLIS, Chemistry of Synthetic Resins, New York,
S. 762 (1935).
- 82) HECKER, A., Diss. E.T.H., Zürich (1937).
- 83) HEEN, E., Kolloid Z. 83, 204 (1938).
- 84) HENGLEIN, F. A., Makromol. Ch. 1, 70 (1947).
- 85) - H. KRASSIG und A. STEIMIG, Makromol Ch. 4, 78 (1949).
- 86) - und G.G. SCHNEIDER, B. 69, 309 (1936).
- 87) - und B. VOLLMERT, Makromol. Ch. 2, 77 (1948).
- 88) HENRY, L., R. 22, 209 (1902); Ref. C. II, 486 (1903).
- 89) HIBBERT, H. und M.E. GREIG, Canad. Journ. Res. 4, 254 (1931); Ref. C. I,
3666 (1931).
- 90) HILLS, C.H. und R. SPEISER, Science 103, 166 (1946).
- 91) HINTON, C.L., Fruit Pectins, London (1939).
- 92) - Biochem. J. 34, 1211 (1940).
- 93) HIRST, E.L. und J.K.N. JONES, Soc. 496 (1938).
- 94) - und J.K.N. JONES, Soc. 452 und 454 (1939).
- 95) - und J.K.N. JONES, Advances in Carbohydrate Chemistry 2,
235 (1946).
- 96) HOEPE, G. und W. D. TREADWELL, Helv. 25, 353 (1942).
- 97) HOFMANN, F., Z. angew. Ch. 21, 1987 (1908).
- 98) HOSTETTLER, E., Diss. E.T.H., Zürich (1951).
- 99) HOTTENROTH, B., Die Pektine und ihre Verwendung, München (1951).
- 100) HUBER, G., Diss. E.T.H., Zürich (1951).
- 101) HUBLER, E., Diss. Heidelberg (1940).
- 102) I.G. FARBENINDUSTRIE A.G., F. P. 650,973 (1929); Ref. C. I. 2580 (1929).
- 103) JANSEN, E.F. und R. JANG, Am.Soc. 68, 1475 (1946).

- 104) JANSEN, E.F. und L.R. MACDONNELL, Arch. Bioch. 8, 97 (1945).
- 105) JORLANDER, H., B. 50, 407 (1917).
- 106) JOHNSON, J.R., Modern Electronic Concepts of Valence, in H. GILMAN, Organic Chem., New York (1942).
- 107) JOSEPH, G.H., J. Phys. Chem. 44, 409 (1940).
- 108) KADESCH, R.G., Am. Soc. 68, 41 (1946).
- 109) KAINER, F., Polyvinylalkohole, Stuttgart (1948).
- 110) KARRER, P., Helv. 28, 474 (1945).
- 111) - H. KÖNIG und E. USTERI, Helv. 26, 1296 (1943).
- 112) KHARASCH, M.S. und H.C. CLAPP, J. Org. Chem. 3, 355 (1938).
- 113) - und W. NUDENBERG, J. Org. Chem. 8, 189 (1943).
- 114) KIPRIANOV, A.J. und G.J. KIPRIANOV, Ukrain. Chem. Zhur. 2, 236 (1926);
Ref. C. A. 22, 3134 (1928).
- 115) - und G.J. KIPRIANOV, Ukrain. Chem. Zhur. 4, 213 (1929);
Ref. C. A. 24, 1083 (1930).
- 116) - und G.J. KIPRIANOV, Ukrain. Chem. Zhur. 6, 93 (1931);
Ref. C. A. 26, 108 (1932).
- 117) KITCHEN, L.J. und C.B. POLLARD, J. Org. Chem. 8, 342 (1943).
- 118) KNOEVENAGEL, E., Liebig Ann. 402, 134 (1914).
- 119) KRASOUSKY, M.K., C. r. 146, 236 (1908).
- 120) KRASSUSKI, K., J.russ. phys. chem. Ges. 33, 1 (1901); Ref. C. I, 995 (1901).
- 121) - J. russ. phys. chem. Ges. 39, 520 (1907); Ref. C. II, 1319 (1907).
- 122) KURBATOW, W., Kolloid Z. 55, 70 (1931).
- 123) LENHER, S., Am. Soc. 53, 2420 (1931).
- 124) - Am. Soc. 53, 3737 (1931).
- 125) - Am. Soc. 53, 3752 (1931).
- 126) - U.S. Patent 1,995,991 (1935); Ref. C. II, 3010 (1935).
- 127) LEVENE, P.A., G.M. MEYER und M. KUNA, Science 89, 370 (1939).
- 128) LINETT, J.W., Nature 160, 162 (1947).
- 129) LOEHR, O., U.S. Patent 1,710,424 (1929); Ref. C. I, 1515 (1931).
- 130) - U.S. Patent 1,810,318 (1931); Ref. C. II, 1754 (1931).
- 131) LOVELESS, A. und W.C.J. ROSS, Nature 166, 1112 (1950).
- 132) LUCAS, H.J. und W.T. STEWART, Am. Soc. 62, 1070 (1940).
- 133) LUCKETT, S. und F. SMITH, Soc. 1106 (1940).
- 134) - und F. SMITH, Soc. 1114 (1940).
- 135) - und F. SMITH, Soc. 1506 (1940).
- 136) LÜDTKE, M. und H. FELSER, Liebig Ann. 549, 1 (1941).
- 137) MALAPRADE, L., Bull. Soc. Chim. France /4/ 43, 683 (1928).

- 138) MALAPRADE, L., Bull. Soc. Chim. France /5/ 1, 833 (1934).
- 139) MARK, H. und V. TOBOLSKY, Physical Chemistry of High Polymeric Systems, New York (1950).
- 140) MARKOWNIKOFF, W., J. russ. phys. chem. Ges. 8, 18 (1901); Ref. C. I, 995 (1901).
- 141) MATUS, J., Ber. Schweiz. Bot. Ges. 58, 319 (1948).
- 142) McDOWELL, C.A., Nature 159, 508 (1947).
- 143) McCREADY, E.M., H.S. OWENS und W.D. MACLAY, Food Ind. 16, 794 (1944).
- 144) - H.S. OWENS und W.D. MACLAY, Food Ind. 16, 864 (1944).
- 145) - H.S. OWENS und W.D. MACLAY, Food Ind. 16, 901 (1944).
- 146) MERRILL, R.C. und M. WEEKS, J. Phys. Chem. 50, 75 (1946).
- 147) MICHAEL, A., J. pr. Ch. /2/ 60, 423 (1899).
- 148) - J. pr. Ch. /2/ 64, 108 (1901).
- 149) - B. 39, 2785 (1906).
- 150) MICHEEL, F. und H. DÖRNER, Z. physiol. Ch. 280, 92 (1944).
- 151) MORELL, S., L. BAUR und K.P. LINK, J. Biol. Chem. 105, 1 (1934).
- 152) MOREU, H. und M. DODE, Bull. Soc. Chim. France /5/ 4, 281 (1937).
- 153) NEF, J.U., Liebig Ann. 335, 232 (1904).
- 154) NELSON, E.K., Am. Soc. 48, 2945 (1926).
- 155) NENITCESCU, C.D. und N. SCARLATESCU, B. 68, 587 (1935).
- 156) NEUKOM, H., Diss. E.T.H., Zürich (1949).
- 157) - Helv. 32, 1233 (1949).
- 158) NIKITIN, N.J. und T.I. RUDNEVA, Chim. Shurn. 8, 1023 (1935); Ref. C. II, 795 (1936).
- 159) NIVIÈRE, J., C. r. 156, 1777 (1913).
- 160) NORTON, F.H. und H.B. HASS, Am. Soc. 58, 2147 (1936).
- 161) OBST, W., Nitrozell. 9, 221 (1938); Ref. C.I, 3112 (1939).
- 162) ONO, S., J. Taihoku Soc. Agr. For. 3, 98 (1938); Ref. Pharm. Abstr. 6282 (1940).
- 163) - Bull. Agr. For. Taihoku Imp. Univ. 1 (1940).
- 164) OPPENHEIM, A., Liebig Ann. Spl. 6, 367 (1861).
- 165) OSER, C., Liebig Ann. Spl. 1, 253 (1863).
- 166) OTT, H., High Polymers Vol. V, Cellulose and Cellulose Derivatives, New York (1943).
- 167) OWENS, H.S., H. LOTZKAR, T.H. SCHULTZ und W.D. MACLAY, Am. Soc. 68, 1628 (1946).
- 168) PALLMANN, H. und H. DEUEL, Exper. 1, 89 (1945).
- 169) - und H. DEUEL, Chimia 1, 27 (1947).
- 170) - J. MATUS, H. DEUEL und F. WEBER, R. 65, 633 (1946).
- 171) - F. WEBER und H. DEUEL, Schweiz. Landw. Monatshefte 22, 306 (1944).

- 172) PAULING, L., The Nature of the Chemical Bond, Ithaca (1948).
- 173) PIPPEN, E. L., R.M. McCREADY und A.H.S. OWENS, Am.Soc. 72, 815 (1950).
- 174) PRILESCHAJEV, N., B. 42, 4811 (1909).
- 175) - B. 43, 959 (1910).
- 176) RADLEY, J.A., Starch and its Derivatives, London (1943).
- 177) REBOUL, E., Liebig Ann. Spl. 1, 218 (1861)
- 178) REEVE und SADLE, 113th meeting of the Am.Chem.Soc. in Chicago, Apr. 1948; Ref. Am. Soc. 71, 1155 (1949).
- 179) REICHEL, L. und J. MARCHAND, B. 76, 1132 (1943).
- 180) RIDER, T.H. und A.J. HILL, Am. Soc. 52, 1526 (1930).
- 181) RIPA, R., Die Pektinstoffe, Braunschweig (1937).
- 182) ROBINSON, R., Nature 159, 400 (1947).
- 183) - Nature 160, 162 (1947).
- 184) ROMBOURGH, P., R. 1, 46 (1883); Ref. B. 16, 394 (1883).
- 185) SAMEC, M. und S. FERJANCIC, Koll. Beih. 14, 520 (1921).
- 186) SÄVERBORN, S. Koll. Z. 90, 41 (1940).
- 187) SCHEITZ, E., C., 846 (1868).
- 188) SCHENK, M., Helv. 14, 520 (1921).
- 189) SCHLUBACH, H.H. und H.P. HOFFMANN-WALBECK, Makromol. Ch. 4, 5 (1949).
- 190) SCHMID, H., Diss. E.T.H., Zürich (1948).
- 191) SCHNEIDER, G.G. und H. BOCK, B. 70, 1617 (1937).
- 192) - und H. BOCK, B. 71, 1353 (1938).
- 193) - und H. BOCK, Z. angew. Ch. 51, 94 (1938).
- 194) - und U. FRITSCHI, B. 69, 2537 (1936).
- 195) - und U. FRITSCHI, B. 70, 1611 (1937).
- 196) - und M. ZIERVOGEL, B. 69, 2530 (1936).
- 197) SCHORYGIN, P.P. und J.A. RYMASCHEVSKAJA, Ref. B. 60, 1014 (1933).
- 198) - und J.A. RYMASCHEVSKAJA, Ref. C. II, 860 (1938).
- 199) SCHWARZ, L. und W. DECKER, Z. Desinf. 22, 531 (1930); Ref. C. II, 1119 (1930).
- 200) SMITH, L., Z. phys. Ch. 81, 339 (1913).
- 201) - Z. phys. Ch. 92, 717 (1918).
- 202) - Z. phys. Ch. 93, 59 (1919).
- 203) - Z. phys. Ch. 94, 691 (1920).
- 204) - Z. phys. Ch. 94, 703 (1920).
- 205) - Z. phys. Ch. /B/ 55, 3143 (1922).
- 206) - Z. phys. Ch. /A/ 130, 154 (1927).

- 207) SMITH, I., Z. phys. Ch. /B/ 61, 1709 (1928).
- 208) - Z. phys. Ch. /A/ 152, 153 (1931).
- 209) SMOLENSKI, K. und W. WLOSTOWSKA, Roczn. chem. 7, 591 (1927);
Ref. C. II, 439 (1928).
- 210) - und W. PARDO, Roczn. chem. 12, 902 (1932); Ref. C. I, 1604
(1933).
- 211) SNELLMANN, O. und S. SÄVERBORN, Koll. Beih. 52, 467 (1941).
- 212) SOLMS, J., Diss. E.T.H., Zürich (1951).
- 213) SPEISER, R., J. Polymer Sci. 2, 281 (1947).
- 214) - und C.R. EDDY, Am. Soc. 68, 287 (1946).
- 215) - C.R. EDDY und C.H. HILLS, J. Phys. Chem. 49, 563 (1945).
- 216) - C.H. HILLS und C.R. EDDY, J. Phys. Chem. 49, 328 (1945).
- 217) STEIMMIG, G. und H. ULRICH, E. P. 265,233 (1927); Ref. C. II, 1382 (1928).
- 218) - und H. ULRICH, D. R. P. 515,306 (1931); Ref. C. I, 1155(1932).
- 219) STEINER, A.B., U. S. P. 2,426,125 (1950).
- 220) - und W.H. McNEELY, U. S. P. 2,494,911 (1950).
- 221) - und W.H. McNEELY, U. S. P. 2,494,912 (1950).
- 222) - und A. MILLER, U. S. P. 2,522, 970 (1950).
- 223) STÜRZINGER, H., Diss. Univ. Zürich (1948).
- 224) SUAREZ, M.L., Ch. Z. 41, 87 (1917).
- 225) SUGDEN, T.M., Nature 160, 367 (1947).
- 226) SVEDBERG, T. und N. GRALEN, Nature 142, 261 (1938).
- 227) SWERN, D., N. BILLEN und H.B. KNIGHT, Am. Soc. 71, 1152 (1949).
- 228) TRUCHOT, P., Liebig Ann. 138, 299 (1866).
- 229) TSENG, C.K., in J. ALEXANDER, Colloid Chemistry 4, 715 (1946).
- 230) VIEBÖCK, F. und A. SCHWAPPACH, B. 63, 2818 (1930).
- 231) VOLLMERT, B., Z. angew. Ch. 59, 177 (1947).
- 232) - Ch. Z. 74, 50 (1950).
- 233) - Makromol. Ch. 5, 110 (1950).
- 234) - Makromol. Ch. 5, 128 (1950).
- 235) WALSH, A.D., Nature 159, 165 und 712 (1947).
- 236) WASSERMANN, A., Soc. 197 (1948).
- 237) WEBER, F., Diss. E.T.H., Zürich (1944).
- 238) WEINSCHENK, A., Ch. Z. 29, 1311 (1905).
- 239) WEITZ, E. und A. SCHEFFER, B. 54, 2327 (1921).
- 240) WILSTÄTTER, R. und G. SCHUDEL, B. 51, 780 (1918).
- 241) WINSTEIN, S. und H.J. DUCAS, Am. Soc. 61, 1576 (1939).
- 242) WOOD, F. C., Nature 124, 762 (1929).

- 243) WURTZ, A., Liebig Ann. 110, 126 (1859).
244) - Liebig Ann. 113, 255 (1860).
245) - Liebig Ann. 116, 249 (1860).

Lebenslauf.

Ich, Alexander Vajda, von Budapest, Ungarn, wurde am 3. Mai 1920 in Budapest geboren. Während vier Jahren besuchte ich die Primarschule in Csepel (Budapest) und während 8 Jahren das staatliche Fay Andras Realgymnasium in Budapest und bestand im Sommer 1938 die Maturität. Nach einem halben Jahr Praxis in den chemischen Laboratorien der Firma Manfred Weiss, Stahl- und Metallwerke in Csepel, und Chemiestudium an der philosophischen Fakultät II der Universität Zürich absolvierte ich im Frühling 1940 die Aufnahmeprüfung der Eidgenössischen Technischen Hochschule. Ich erhielt im Herbst 1945 das Diplom als Ingenieur-Chemiker. Seither arbeitete ich als Mitarbeiter und Doktorand am Agrikulturchemischen Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule, wo auch die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde. Seit Herbst 1949 bis Ende 1950 war ich bei der Firma Société Industrielle du Caoutchouc S.A. in Fleurier, Neuchâtel, als Betriebsassistent resp. Betriebsleiter angestellt.