

Prom. Nr. 3250

Über die Einwirkung von Alkali auf Pektinstoffe

Von der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von
PETER HEIM
dipl. Ing.-Chem. E. T. H.
von Krattigen (Kt. Bern)

Referent: Herr Prof. Dr. Hch. Hopff
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. Zollinger

Juris-Verlag Zürich
1962

5. ZUSAMMENFASSUNG

- 1) Der Abbau von Pektinstoffen mit Alkalien wurde untersucht und eine Reihe von niedermolekularen Abbauprodukten isoliert und identifiziert.
- 2) Durch den Abbau vom reduzierenden Kettenende her werden Säuren gebildet. Der alkalische Abbau wurde durch Titration der gebildeten Säuren verfolgt.
- 3) Bei allen Abbauprodukten wurden noch grössere Mengen von höhermolekularen Bruchstücken festgestellt. Der Abbau ist demnach nicht vollständig, sondern wird offenbar durch eine Stoppreaktion unterbrochen.
- 4) Bei Abbauprodukten bei Temperaturen über 60°C wurden grössere Mengen Ameisensäure (15 - 20 % der Gesamtsäuren) gebildet.
- 5) Aus den Abbauprodukten mit Alkali konnten folgende Säuren isoliert und identifiziert werden: Eine 3-Desoxy-2-hydroxy-methyl-pentarsäure, D, L-Apfelsäure, Glykolsäure, Milchsäure und Bernsteinsäure sowie eine unbekanntes Dicarbonsäure ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_6$).
- 6) Der Abbau mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ begünstigt die Bildung von 3-Desoxy-2-hydroxymethyl-pentarsäure, während mit NaOH mehr Säuren mit weniger als 6 C-Atomen gebildet werden.
- 7) Methyl-digalakturonosid-dimethylester wurde durch NaOCH_3 in D-Galakturonsäure-methylester und Methyl- $\Delta^{4,5}$ -D-galakturonosid-methylester gespalten: Die Entstehung dieser Produkte kann durch Spaltung der glycosidischen Bindung durch β -Elimination erklärt werden. Eine geringe Spaltung wurde auch mit Diazomethan festgestellt.
- 8) Durch Behandeln von α -Methyl-D-galakturonosid-methylester mit NaOCH_3 wurde unter Abspaltung von H_2O Methyl- $\Delta^{4,5}$ -D-galakturonosid-methylester hergestellt. Durch Hydrieren dieser ungesättigten Verbindung wurde 4-Desoxy-methyl-D-galakturonosid-methylester erhalten. Die Estergruppen der beiden Reaktionsprodukte wurden mit LiAlH_4 reduziert.
- 9) Die Einwirkung von NaOCH_3 auf Methyl-2,3,4-trimethyl-D-galakturonosid-methylester ergab unter Abspaltung von Methanol ebenfalls das entsprechende ungesättigte Produkt.

SUMMARY

- 1) The alkaline degradation of pectic substances has been investigated and a number of low molecular weight degradation products have been isolated and identified.
- 2) The degradation from the reducing end of the chain molecule produces acidic compounds. The alkaline degradation has been followed by titration of the acids formed.
- 3) In all degradation experiments large amounts of incompletely degraded pectic acid were observed. The degradation seems to be interrupted by a stopping reaction.
- 4) Degradation at temperatures above 60°C produced large amounts of formic acid (15 - 20 % of the total acids formed).
- 5) The following acids were isolated and identified from the alkaline degradation products: 3-desoxy-2-hydroxymethyl-pentamic acid, D, L-malic acid, glycolic acid, lactic acid and succinic acid, as well as an unknown dicarbonic acid (C₅H₈O₆).
- 6) The degradation with Ca(OH)₂ favours the formation of 3-deoxy-2-hydroxymethyl-pentamic acid, whereas with NaOH more acids with less than 6 carbon atoms are produced.
- 7) Methyl-digalakturonoside-dimethylester was split by NaOCH₃ in D-galacturonic acid-methylester and methyl-Δ^{4,5}-D-galakturonoside-methylester. The splitting of the glycosidic bond can be explained by a β-elimination reaction. The same reaction is also brought about to a small extent by diazomethane.
- 8) Methyl-Δ^{4,5}-D-galakturonoside-methylester has been prepared from α-methyl-D-galakturonoside-methylester by treatment with NaOCH₃ through loss of H₂O. Hydrogenation of this compound produced 4-deoxy-methyl-D-galakturonoside-methylester. The ester groups of these two compounds were reduced by LiAlH₄.
- 9) The action of NaOCH₃ on methyl-2, 3, 4-trimethyl-D-galakturonoside-methylester also produced, by elimination of CH₃OH, the corresponding unsaturated compound.