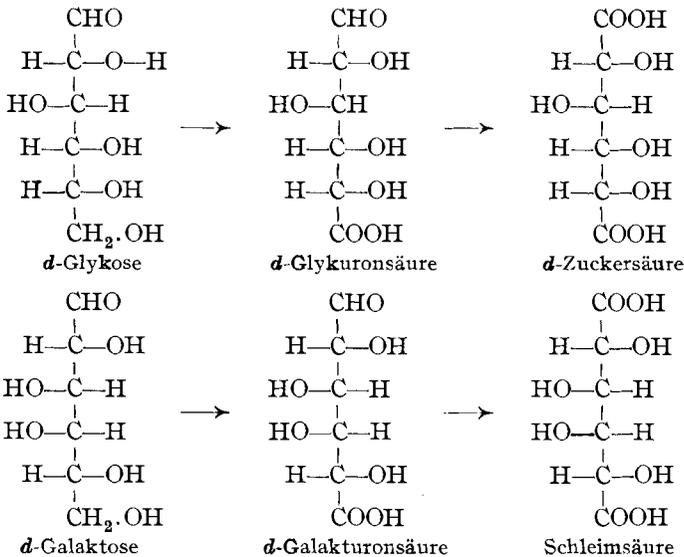


**319. Felix Ehrlich und Friedrich Schubert:  
Über die Chemie der Pektinstoffe: Tetra-galakturonsäuren und  
*d*-Galakturonsäure aus dem Pektin der Zuckerrübe.**

[Aus d. Institut für Biochemie und landwirtschaftl. Technologie d. Universität Breslau.]  
(Eingegangen am 11. Juni 1929.)

In früheren Abhandlungen an anderer Stelle war gezeigt worden<sup>1)</sup>, daß die in der Pflanzenwelt weit verbreitet und in großen Mengen vorkommenden Pektinstoffe außer den bis dahin mit Sicherheit nachgewiesenen Spaltkörpern, der *l*-Arabinose<sup>2)</sup> und dem Methylalkohol<sup>3)</sup>, als wesentliche Bausteine stets enthalten die Essigsäure, die *d*-Galaktose und die *d*-Galakturonsäure, eine Aldehyd-carbonsäure, die zu der *d*-Galaktose und Schleimsäure in denselben strukturellen und stereochemischen Beziehungen steht wie die *d*-Glykuronsäure zur *d*-Glykose und *d*-Zuckersäure:



Die bei dieser Gelegenheit zuerst entdeckte *d*-Galakturonsäure<sup>4)</sup> wurde als ein wichtiges Naturprodukt erkannt, das als eine integrie-

<sup>1)</sup> Felix Ehrlich, Chem.-Ztg. **41**, 197 [1917]; Dtsch. Zuckerind. **49**, 1046 [1924]; C. **1924**, II 2797. — F. Ehrlich u. R. v. Sommerfeld, Biochem. Ztschr. **168**, 263 [1926]. — F. Ehrlich u. F. Schubert, ebenda **169**, 13 [1926]. — F. Ehrlich, Ztschr. angew. Chem. **40**, 1305 [1927].

<sup>2)</sup> C. Scheibler, B. **1**, 58, 108 [1868], **6**, 612 [1873]. — A. Wohl u. Niessen, Ztschr. Ver. Dtsch. Zucker-Ind. **39**, 924 [1889].

<sup>3)</sup> v. Fellenberg, Mitteil. Schweiz. Gesundheitsamt **5**, 172, 225 [1914]; Biochem. Ztschr. **85**, 45, 118 [1918].

<sup>4)</sup> Aus dem vorübergehenden Auftreten einer Reduktion von Fehlingscher Lösung bei Reduzierung des Schleimsäure-lactons mit Natrium-amalgam hat E. Fischer (B. **24**, 2136 [1891], **25**, 1247 [1892]) früher auf die Existenz einer „Aldehyd-schleimsäure“ in den Lösungen geschlossen, und J. A. Mandel u. C. Neuberger (Biochem. Zeitschr. **13**, 148 [1908]) haben darin dieselbe Verbindung infolge positiven Ausfalls der Naphthoresorcin-Reaktion vermutet, doch ist eine Isolierung und ein genauer Nachweis der betreffenden Substanz bisher niemals durchgeführt worden. Das von Suarez, Chem.-Ztg. **41**, 87 [1917], behauptete Vorkommen der Aldehyd-schleimsäure in den Citronen erscheint analytisch von ihm nicht genügend gestützt.

rende Komponente des Zellgerüsts fast in allen Teilen der Pflanzen zu beobachten ist. Dagegen ließ sich für die früher von anderer Seite ausgesprochene Vermutung, daß die Pektinstoffe auch Methylpentosen<sup>3) 5)</sup> und Aceton<sup>6)</sup> enthalten, durch eingehende Untersuchungen kein Beweis erbringen.

Das bisher am genauesten durchforschte Pektin der Zuckerrübe (*Beta vulgaris*) findet sich in einer in kaltem Wasser unlöslichen Form besonders in der Rübenwurzel abgelagert und bildet zu etwa 50% den wesentlichen Bestandteil des sog. Rübenmarks, d. h. des nach erschöpfendem Auswaschen der zu Brei zerkleinerten Rüben mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther verbleibenden Rückstandes. Die in den Zuckerfabriken abfallenden ausgelaugten und getrockneten Rübenschnitzel (Trockenschnitzel) sind daher ein sehr geeignetes Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Pektinsubstanzen.

Das in der Pflanze ursprünglich vorhandene, in kaltem Wasser unlösliche, genuine Pektin, früher auch Urpektin oder Protopektin genannt, ließ sich in seiner Ursprungsform bisher auf keine Weise isolieren. Schon bei Behandlung mit heißem Wasser geht es in eine in kaltem Wasser lösliche Masse über, die zwar alle chemischen Reaktionen des ursprünglichen Pektins zeigt, aber bereits ein chemisch verändertes Gebilde darstellt. Es tritt hierbei eine Umbildung des Pektins in wasserlösliches „Hydrato-Pektin“ ein infolge einer Wasser-Hydrolyse, die je nach der Zeitdauer und je nach der Temperaturhöhe des Erhitzens mehr oder minder weitgehend verläuft. Das Produkt dieser Hydrolyse, das beim Verdampfen der wäßrigen Lösungen leicht in Form gelatine-artiger Blätter gewonnen werden kann, das Hydrato-Pektin, stellt ein Gemisch zweier chemisch differenter Verbindungen dar, eines in 70-proz. Alkohol löslichen, linksdrehenden Arabans und eines in Alkohol unlöslichen, rechtsdrehenden Calcium-Magnesium-Salzes der Pektinsäure. Das Araban besteht aus einem Gemisch verschiedener Anhydride der *L*-Arabinose von der allgemeinen Formel  $[C_5H_8O_4]_x$  und liefert beim Erhitzen mit verd. Säure die krystallisierte Pentose in Ausbeuten bis zu 90% und mehr. Da durch direktes Auskochen von Rübenmark mit 70-proz. Alkohol Araban auch nicht in Spuren zu extrahieren ist, und da das Hydrato-Pektin der Zuckerrübe, aber auch aller bisher untersuchten Hydrato-Pektine aus Obst-Früchten, Araban regelmäßig in Mengen von etwa 20–30% aufweist<sup>7)</sup>, so ist als sehr wahrscheinlich anzunehmen, daß das genuine Pektin der Pflanzen aus einer lockeren, schon durch heißes Wasser spaltbaren Verbindung von Araban und dem Calcium-Magnesium-Salz der Pektinsäure besteht.

Aus der wäßrigen Lösung ihres Salzes läßt sich die Pektinsäure durch Fällung mit Alkohol und Salzsäure freimachen. Die dabei zunächst aus-

5) R. Sucháripa, Die Pektinstoffe, Braunschweig 1925.

6) F. Tutin, Biochem. Journ. **15**, 494 [1921].

7) Das Hydrato-Pektin der verholzten Flachs-Stengel, das offenbar durch Alterung des Pektins in der Pflanze eine wesentliche chemische Veränderung erfahren hat, erwies sich dagegen komplizierter zusammengesetzt, da an Stelle des Arabans darin in größeren Mengen ein „Hexopentosan“ gefunden wurde, das neben Arabinose anscheinend noch Xylose, Galaktose und Fructose enthielt. F. Ehrlich und F. Schubert, Biochem. Ztschr. **169**, 13 [1926]. — Vergl. auch F. Ehrlich und Schubert, Biochem. Ztschr. **203**, 343 [1928].

fallende dicke Gallerte geht bei wiederholter Behandlung mit Alkohol und Äther in ein salzsäure-freies, farbloses, nur noch Spuren Asche enthaltendes Pulver über, das lufttrocken einen zwischen etwa 8–12% schwankenden Wasser-Gehalt besitzt. Die hier vorliegende, wasser-lösliche, stark rechts-drehende Verbindung reagiert deutlich sauer, läßt sich mit Alkali titrieren und gibt unlösliche, gel-artige Schwermetallsalze, ist dagegen durch Lösungen von Erdalkalisalzen nicht fällbar. Diese Pektinsäure ist bis auf ihre größere Reinheit im wesentlichen identisch mit Substanzen, die frühere Forscher<sup>8)</sup> aus wäßrigen Pflanzen-Auskochungen mit Alkohol und Salzsäure gefällt und allgemein als „Pektin“ bezeichnet haben. Ihrem ganzen Verhalten nach und auf Grund zahlreicher Analysen ihrer Hydrolysen-Produkte, die aus weitgehend gereinigten Präparaten nach den verschiedensten Methoden gewonnen wurden, erscheint die Pektinsäure als eine einheitliche Verbindung, die nach dem gegenwärtigen Stande der Untersuchungen aufgebaut ist aus 4 Mol. Galakturonsäure, 1 Mol. Arabinose, 1 Mol. Galaktose, 2 Mol. Essigsäure und 2 Mol. Methylalkohol. Als Beweis für diese Anschauung kann auch gelten, daß F. Ehrlich<sup>9)</sup> und A. Kosmahly neuerdings gefunden haben, daß die Pektinsäuren des Pektins aus Orangenschalen, Johannisbeeren und Erdbeeren qualitativ und quantitativ fast genau die gleiche Zusammensetzung besitzen wie die Pektinsäure des Zuckerrüben-Pektins. Macht man die aus vielen Gründen nicht unwahrscheinliche Annahme, daß die verschiedenen Komponenten des Pektinsäure-Moleküls sich ursprünglich unter Austritt von 9 Mol. H<sub>2</sub>O zusammengeschlossen haben, so würde der vollkommenen getrockneten Pektinsäure die Bruttoformel C<sub>41</sub>H<sub>60</sub>O<sub>36</sub> zukommen.

Hiermit stimmen sowohl die Werte der Elementaranalysen und Molekulgewichts-Bestimmungen von besonders gut gereinigten Präparaten verschiedener Herkunft, wie auch die Befunde der neuerdings mit verbesserter Analysen-Technik durchgeführten Einzelbestimmungen sämtlicher Spaltprodukte der Pektinsäure auffallend gut überein. Natürlich besteht noch durchaus die Möglichkeit, daß tatsächlich mehr als 9 Mol. H<sub>2</sub>O beim Zusammenschluß der einzelnen Bausteine des Pektinsäure-Moleküls ausgetreten und dafür eine entsprechende Anzahl von Wasser-Molekülen als Konstitutions-Wasser an andere Stellen der Verbindung eingetreten sind, wodurch man zu derselben Bruttoformel gelangen würde. Bei der Schwierigkeit derartiger Untersuchungen ist eine definitive Entscheidung über diese Fragen vorläufig nicht zu erbringen. Auch scheint es, daß die Pektinsäure entsprechend ihrem Charakter als Kolloid je nach dem Darstellungsverfahren in verschiedenen Hydrat-Formen auftreten kann. Darauf deutet unter anderem ihre spezifische Drehung hin, die bei den verschiedenen Präparaten meist zwischen  $[\alpha]_D = +110^{\circ}$  bis  $+160^{\circ}$  schwankt, beim Stehen der Lösungen in kalter Salzsäure aber Werte bis zu  $220^{\circ}$  und mehr erreichen kann, vermutlich infolge innerer Hydratation oder vielleicht auch schon infolge partieller Hydrolyse des Pektinsäure-Moleküls.

<sup>8)</sup> Tollens und Tromp de Haas, A. 236, 278, 292 [1895]. — Bourquelot und Hérissay, Journ. Pharm. Chim. 7, 473 [1898]; C. 1898, II 20. — Bridel, Journ. Pharm. Chim. 26, 536 [1907]; C. 1908, I 475.

<sup>9)</sup> Hierüber wird in einer besonderen Arbeit in der Biochem. Ztschr. demnächst ausführlich berichtet.

Ihrem ganzen Aufbau nach ist die Pektinsäure als eine Ester-säure anzusprechen, da sie zwei Carboxyle in freier Form und zwei Carboxyle an Methylalkohol ester-artig gebunden aufweist. Der Methylalkohol ist schon durch Verseifung mit Laugen in der Kälte abspaltbar. Der Grundkörper der nicht reduzierenden Pektinsäure besteht demnach offenbar aus einer vierbasischen Säure mit den vier freien Carboxylgruppen der 4 Mol. Galakturonsäure, die mittels ihrer maskierten Aldehydgruppen untereinander in glykosid-artiger Bindung verankert und außerdem noch an anderen Stellen mit 1 Mol. Arabinose und 1 Mol. Galaktose verknüpft sind. Über die nähere Art dieser Bindungen und Haftstellen und über den Sitz der an diesen Komplex gefügten Acetylgruppen läßt sich gegenwärtig noch nichts Sicheres aussagen. Den Hauptbestandteil der Pektinsäure bildet die Galakturonsäure. Ihre Menge wurde in weitgehend gereinigten Präparaten der getrockneten Pektinsäure mittels der Methode von Tollens-Lefèvre zu durchschnittlich 68—70% ermittelt in guter Übereinstimmung mit der Theorie der oben angegebenen Zusammensetzung. In einzelnen Fällen ließen sich aus Rüben und Obst-Früchten auch Präparate mit den äußeren Eigenschaften der Pektinsäure isolieren, die einen Gehalt an Galakturonsäure von 78% und mehr und häufig auch einen entsprechend höheren Gehalt an Methylalkohol aufwiesen. Die nähere Untersuchung zeigte dann aber, daß hier bereits vorher durch enzymatische Prozesse in der Pflanze oder durch zu langes Erhitzen der Lösungen oder durch zu intensive Säure-Behandlung während der Darstellung eine partielle Spaltung der Pektinsäure stattgefunden hatte, deren Folge eine teilweise Abspaltung von Acetyl- und Kohlenhydrat-Gruppen und dementsprechend eine Anreicherung des Gehaltes an Galakturonsäure und mitunter auch an Methylalkohol war. Präparate von Pektinsäure, bei deren Darstellung das Pektin aus den Pflanzen mit heißer Säure extrahiert oder durch Erhitzen mit Wasser unter Druck gewonnen ist, wie solche in der Literatur wiederholt beschrieben wurden<sup>10)</sup>, sind daher stets als Gemische verschiedener, weitgehend abgebauter Spaltprodukte der Pektinsäure anzusprechen.

Die schon durch kochendes Wasser, besonders unter Druck, merkbar angegriffene Pektinsäure wird durch langdauerndes Kochen mit verd. Säuren oder durch kurzes Erhitzen unter Druck vollständig bis zu den letzten Bausteinen aufgespalten. Es war nun für die Erkenntnis der Struktur dieser und anderer Pektinverbindungen von großer Bedeutung, daß es durch eine besonders durchgeführte, milde Säure-Spaltung gelang, aus der Pektinsäure das nur aus Galakturonsäure-Molekeln bestehende Kernstück herauszusprengen, das den Hauptkomplex der Pektinsäure und damit auch der Pektinstoffe selbst bildet und mit dem die eigentümlichen Eigenschaften dieser Pflanzenstoffe, besonders auch ihre Neigung zur Gelbildung, im nahen Zusammenhang stehen. Über die hierbei zum erstenmal in reiner Form isolierten Poly-galakturonsäuren, die als eine neuartige Gruppe von Kohlenhydrat-Verbindungen zu betrachten sind, und über die aus ihnen erhaltene krystallisierte *d*-Galakturonsäure sei im folgenden des näheren berichtet.

<sup>10)</sup> Bourquelot und Hérissé, Bridel und v. Fellenberg, a. a. O. — K. Smolenski u. W. Wlostowska, C. 1928, II 439.

Bei Behandlung von Pektinsäure in Lösung von 2–5-proz. Salzsäure unter Wasserbad-Wärme scheidet sich aus der Flüssigkeit nach einigen Stunden in dichten feinen Flocken eine in Salzsäure und Alkohol unlösliche, in Wasser schwer lösliche Säure (a-Säure) aus, während eine in Wasser und Salzsäure leicht lösliche, mit Alkohol fällbare Säure (b-Säure) in der Lösung verbleibt. Die ausgefallene Verbindung kann durch Waschen mit kaltem Wasser, Auskochen mit Alkohol, Lösen in siedendem Wasser und Wiederausfällung mit Salzsäure leicht gereinigt und nach dem Behandeln mit Alkohol und Äther getrocknet in Ausbeuten bis zu etwa 40% der trocknen Pektinsäure als weißes, amorphes Pulver gewonnen werden, das ähnlich wie die Pektinsäure, ohne sich äußerlich zu verändern, an der Luft 10–15% H<sub>2</sub>O anzieht. Dieselbe Verbindung ist ohne den umständlichen Umweg über die Pektinsäure direkt aus dem Hydrato-Pektin durch Behandlung mit Salzsäure in reiner Form in Mengen von durchschnittlich 15% auf bequeme Weise zu erhalten und damit zu einer leicht zugänglichen Substanz geworden. Die reine a-Säure ist in Wasser nur schwer löslich, in kaltem Wasser wird sie nur zu 0,6%, in kochendem Wasser zu etwa 3,15% aufgenommen. Ihre wäßrige Lösung bläut Kongopapier und zeigt eine Acidität, die der Stärke einer mittelstarken Pflanzensäure, etwa der Milchsäure, entspricht (in  $n_{50}$ -Lösung  $p_H = 2.8$ ). Besonders bemerkenswert ist auch das sehr hohe Drehungsvermögen der Verbindung, das in saurer, neutraler oder schwach alkalischer Lösung durchschnittlich  $[\alpha]_D^{20} = +275^0$  beträgt, und ferner ihre Fähigkeit, mit Schwermetallsalzen gallert-artige Niederschläge zu bilden. Sehr charakteristisch ist namentlich, daß die Lösungen der a-Säure beim Vermischen mit Lösungen der Hydrate oder Salze der Erdalkalien in typischer Weise wasserklare, dicke, steife Gallerten ausscheiden, die äußerlich ganz an die Form der Frucht-Gelees erinnern. Mit Magnesiumsalz-Lösungen erfolgt dagegen keine Fällung. In Alkalien und Ammoniak löst sich die Säure leicht und ist durch Mineralsäuren aus den Lösungen in der hydratisierten Form der c-Säure wieder vollständig fällbar. Sie reduziert heiße Fehlingsche Lösung direkt nur in Spuren, dagegen sehr stark, wenn die Lösung der Verbindung zuvor mit Säuren gekocht war. Durch stärkere Einwirkung von Mineralsäuren in der Hitze, besonders unter Druck, verliert die a-Säure ganz ihren Charakter als Gel und zerfällt in die stark reduzierende, viel schwächer rechtsdrehende *d*-Galakturonsäure, ohne daß dabei ein anderer Baustein der Pektinsäure auftritt. Durch die oben bezeichnete milde Säure-Hydrolyse ist offenbar ein Abbau der Pektinsäure in der Weise erfolgt, daß aus ihrem Molekül die Methoxyl- und Acetylgruppen, sowie die Arabinose und Galaktose abgesprengt sind, während dabei die Moleküle der Galakturonsäure in Form einer komplexen Verbindung ihren Zusammenhang vollständig oder teilweise bewahrt haben. Aus Analysen der freien a-Säure und ihrer Salze, sowie aus ihrem sonstigen Verhalten war zu folgern, daß es sich hier nur um ein polymeres Anhydrid der Mono-galakturonsäure von der Grundformel  $[C_6H_{10}O_7 - H_2O]_x = [C_6H_8O_6]_x$  handeln konnte. Diese vorläufig Poly-galakturonsäure genannte Verbindung muß offenbar freie Carboxylgruppen neben maskierten Aldehydgruppen enthalten, die sich in saccharid-artiger Bindung mit Hydroxylgruppen befinden. Die amorphe Beschaffenheit, die Schwerlöslichkeit und der Kolloid-Charakter der Säure und ihrer Salze schienen zunächst darauf hinzudeuten, daß hier eine Verbindung von sehr hohem Molekulargewicht vorlag. Tat-

sächlich zeigte es sich aber, daß die Poly-galakturonsäure nur aus wenigen Molekülen von Mono-galakturonsäure aufgebaut ist. Zur Ermittlung des Molekulargewichts nach der kryoskopischen Methode war anfangs das Natriumsalz der Poly-galakturonsäure verwendet worden, das sich im Gegensatz zur freien Säure ziemlich leicht in Wasser löst. Die erhaltenen Werte schienen zunächst für eine aus 2 Mol. Galakturonsäure aufgebaute Di-galakturonsäure  $C_{12}H_{16}O_{12}$  zu sprechen<sup>11)</sup>, doch war bei diesen ersten Analysen die erst später erkannte weitgehende Dissoziation der untersuchten wäßrigen Lösungen des Natriumsalzes vorläufig nicht berücksichtigt worden. Durch eine Reihe von Leitfähigkeits-Bestimmungen an sorgfältig gereinigten Präparaten ließ sich dann aber feststellen, daß das Natriumsalz der Poly-galakturonsäure a in  $n/_{50}$ -Lösung in Wasser zu 72.2% dissoziiert ist, während, in gleicher Konzentration in Wasser gelöst, die freie Säure nur eine Dissoziation von etwa 10% aufweist. Es sind dies ganz analoge Verhältnisse, wie sie sich auch an der monomolekularen *d*-Galakturonsäure beobachten ließen, deren Natriumsalz in  $n/_{40}$ -Lösung in Wasser zu 77.7% dissoziiert ist, während die freie Säure in  $n/_{20}$ -Lösung nur zu 8% in die Ionen zerfällt. Daraus ging schon hervor, daß die Teilchengröße der Poly-galakturonsäure aus mehr als nur 2 Mol. Galakturonsäure-anhydrid bestehen muß. Zahlreiche kryoskopische Bestimmungen, bei denen besonders gut gereinigte und getrocknete freie Säure von verschiedenen Darstellungen her in 0,3 bis 0.4-proz. wäßrigen Lösungen zur Anwendung kam, ergaben dann einwandfreie Werte für das Molekulargewicht von 650—690. Für eine Verbindung von 4 Mol. Galakturonsäure weniger 4 Mol. Wasser, der die Formel

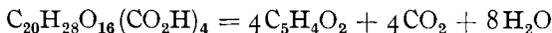


zukäme, würde sich ein Molekulargewicht von 704 errechnen, d. h. ein Wert, der unter Berücksichtigung der Dissoziation der freien Säure von 10% sehr gute Übereinstimmung mit den gefundenen Zahlen aufweist. Die Polygalakturonsäure ist demnach als eine vierbasische Tetra-anhydro-tetra-galakturonsäure mit vier freien Carboxylgruppen anzusprechen, die der Abkürzung halber im folgenden als Tetra-galakturonsäure a oder als Tetrasäure a bezeichnet sei. Mit dieser Auffassung steht, außer den Befunden der Elementaranalyse und der Titration der wasserfreien Verbindung, sowie der Analyse ihrer Salze, die Tatsache im Einklang, daß auch in der ursprünglichen Pektinsäure als Hauptbestandteil stets ein Gehalt von 4 Mol. *d*-Galakturonsäure ermittelt wurde, die offenbar zum größten Teil als Gesamtkomplex in Form der Tetra-galakturonsäure a durch die erwähnte schonende Behandlung mittels verd. Salzsäure aus dem Verbands des Pektinsäure-Moleküls herausgesprengt werden. Auch das übrige Verhalten der Tetra-galakturonsäure a spricht vollkommen für die hier aufgestellte Theorie über ihre chemische Zusammensetzung. Mit Salzsäure destilliert, liefert sie Furfurol in Mengen, die ihrem Gehalt an *d*-Galakturonsäure genau entsprechen. Analog der zuerst von Tollens und Lefèvre<sup>12)</sup> für die Glykuronsäure angegebenen Methode kann man aus der Tetra-galakturonsäure durch 8—10-stdg. Erhitzen mit 12-proz. Salz-

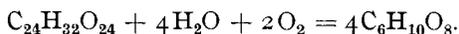
<sup>11)</sup> F. Ehrlich u. v. Sommerfeld, Biochem. Ztschr. **168**, 263 [1926].

<sup>12)</sup> B. **40**, 4513 [1907].

säure neben Furfurol aus ihren Carboxylgruppen Kohlendioxyd abspalten, ein Vorgang, der quantitativ im Sinne der Gleichung:



verläuft und auch zur genauen Bestimmung von Galakturonsäure selbst in dieser und ähnlich gebauten Substanzen der Gruppe der Pektinstoffe benutzt werden kann. Bei 3 Tage langer Erwärmung in 5-proz. Salzsäure mit einem Überschuß von Brom unter Rückfluß auf 75° geht die Tetrasäure a allmählich in Lösung, wobei Hydrolyse eintritt und die abgespaltene *d*-Galakturonsäure zum größten Teil zu Schleimsäure oxydiert wird zufolge der Gleichung:



Die vollständig aufgearbeiteten Lösungen lieferten 72.1% Schleimsäure, entsprechend 60.5% der theoretischen Ausbeute. Nebenher waren 25.2% Oxalsäure (auf Tetrasäure gerechnet) entstanden. Ein Parallelversuch mit Schleimsäure ergab, daß diese bei gleicher Behandlungsweise mit Salzsäure und Brom stark angegriffen wird und zu etwa 40% in derselben Zeitdauer infolge der Oxydation zu Oxalsäure und anderen Produkten aus der Lösung verschwindet.

Bei der partiellen Hydrolyse der Pektinstoffe mit verd. Salzsäure ließ sich nun neben der Tetra-galakturonsäure a stets noch eine andere Poly-galakturonsäure von derselben Bruttozusammensetzung und ähnlichem inneren Aufbau isolieren, die vorläufig Tetra-galakturonsäure b oder kurz Tetrasäure b genannt sei. Die Tetrasäure b findet sich regelmäßig bei der Darstellung der Tetrasäure a sowohl aus Pektinsäure wie aus Hydratopektin in den salzsauren Filtraten und kann daraus durch Fällung mit Alkohol in Form von voluminösen, meist hartnäckig Asche adsorbierenden Flocken abgeschieden werden, die durch Behandlung mit Oxalsäure und durch wiederholte Umfällung aus salzsaurer Lösung weiter zu reinigen und schließlich getrocknet als farbloses, fast asche-freies, amorphes Pulver von ähnlichen äußeren Eigenschaften wie die Tetrasäure a zu gewinnen sind. Die Tetra-galakturonsäure b tritt je nach der Dauer der Hydrolyse des Hydratopektins oder der Pektinsäure in wechselnden Mengen auf. Je länger mit Mineralsäuren erhitzt wird, um so mehr bildet sich davon, während gleichzeitig die Menge der a-Säure abnimmt. Die Tetrasäure b ist also als ein Abbaukörper der Tetrasäure a zu betrachten. Damit stimmt überein, daß sie aus der a-Säure durch Erhitzen mit verd. Mineralsäuren, aber auch bereits bei längerer Behandlung mit kochendem Wasser, schneller noch unter Druck, zu gewinnen ist. Die Tetrasäure b ist im Gegensatz zur a-Säure in Wasser und verd. Salzsäure leicht löslich. Sie gibt, wie diese, wasser-lösliche Alkalisalze und mit Metallsalzen Niederschläge, die aber nicht gallert-artig, sondern mehr flockig, körnig oder schleimig sind und sich, wie besonders die Erdalkalisalze, im Überschuß des Fällungsmittels zum Teil lösen. Genau wie die a-Säure zeigt die freie b-Säure in  $n_{50}$ -Lösung in Wasser  $p_H = 2.8$ . Die neutralisierte Lösung reduziert in der Hitze deutlich, wenn auch schwach, Fehlingsche Lösung. Während 1 g a-Säure 5 ccm Fehlingsche Lösung reduziert, werden von 1 g b-Säure 20 ccm Fehlingsche Lösung heiß vollständig reduziert. Gegenüber der a-Säure zeigt die Tetrasäure b in wäßriger

Lösung ein niedrigeres spezifisches Drehungsvermögen von etwa  $[\alpha]_D^{20} = +250^0$ . Auf Grund der Zahlen der Elementaranalyse und der Molekulargewichts-Bestimmung muß der Tetrasäure b dieselbe Bruttoformel  $C_{24}H_{32}O_{24}$  zugeschrieben werden wie der a-Säure. Zum Unterschiede von dieser Säure sind aber bei der Tetrasäure b nur 3 Carboxyle direkt titrierbar, das vierte erst nach Verseifung mit überschüssigem Alkali. Die b-Säure enthält also offenbar eine Lactongruppe. Ihrem ganzen Verhalten nach erscheint demnach die Annahme gerechtfertigt, daß in dieser Verbindung ein Tri-anhydro-tetra-galakturonsäure-mono-lacton vorliegt. Damit stimmen auch ihre übrigen Eigenschaften und Reaktionen überein. So spaltet sie beim Erhitzen mit Salzsäure ebenso wie die a-Säure Furfurol und  $CO_2$  ab in Mengen, die ihrem Gehalt an Galakturonsäure genau entsprechen. Mit Salzsäure und Brom in der Wärme tritt ebenfalls Hydrolyse und Oxydation zu Schleimsäure ein, die in einer Ausbeute von 68.2% d. Th. neben Oxalsäure ganz analog wie bei der a-Säure erhalten wurde.

Schließlich war noch eine dritte Poly-galakturonsäure aus Pektinstoffen zu gewinnen, die wir als Tetra-galakturonsäure c oder kurz Tetrasäure c bezeichnen wollen. Sie entsteht mitunter bei der alkalischen Hydrolyse der Pektinsäure und bildet sich regelmäßig an Stelle der Tetrasäure a, wenn man die oben erwähnte Hydrolyse mit warmer verd. Salzsäure auf höherdrehende Pektinsäure ( $[\alpha]_D = +170-220^0$ ) anwendet, die mit kalter Salzsäure einige Zeit vorbehandelt war. Sie kann auch als Umwandlungsprodukt der Tetrasäure a erhalten werden, der sie äußerlich und in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften sehr ähnlich ist. Die Tetrasäure c ist in Wasser noch schwerer löslich und mit Salzsäure leichter ausflockbar als die a-Säure. Ihre Gele zeigen meist ein milchig-trübes Aussehen und eine schleimig-gallertige Struktur, welche die Abscheidung ihrer Niederschläge durch Filtration sehr erschwert. Ihre spezif. Drehung ist noch etwa  $10^0$  höher als die der a-Säure und wurde durchschnittlich zu  $[\alpha]_D = +285^0$  ermittelt. In ihrer Bruttozusammensetzung unterscheidet sich die Tetrasäure c von der a-Säure durch einen Mehrgehalt von 1 Mol. Wasser, das auch bei  $100^0$  im Vakuum nicht wegzutrocknen und daher offenbar im Molekül der Verbindung konstitutiv eingelagert ist, ähnlich wie dies bei der  $\alpha$ -Form der d-Galakturonsäure beobachtet wurde. Die Tetrasäure c besitzt demnach die Formel  $C_{24}H_{32}O_{24} \cdot H_2O$  und ist als ein Hydrat der Tetrasäure a oder genauer als eine Mono-hydrato-tetra-anhydro-tetra-galakturonsäure aufzufassen. Wie die a-Säure besitzt auch die Tetrasäure c vier freie, titrierbare Carboxyle und liefert ein Natriumsalz von der Formel  $C_{20}H_{28}O_{16} (CO_2Na)_4 \cdot H_2O$ , das sich als vollkommen identisch mit dem Natriumsalz der Tetrasäure a erweist. Macht man aus der Lösung dieses Salzes mit Salzsäure die Säure frei, so wird immer nur die Tetrasäure c von der obigen Formel  $C_{24}H_{32}O_{24} \cdot H_2O$  und niemals die Tetrasäure a erhalten. In Übereinstimmung mit diesen Befunden hat sich dann auch ergeben, daß man die Tetrasäure c sehr einfach aus der Tetrasäure a in der Weise gewinnen kann, daß man die a-Säure nur in überschüssiger Alkalilauge zu lösen und aus der Lösung mit Mineralsäure zu fällen braucht. Auch die Lösung in Ammoniak genügt schon für diese Überführung. Ebenso wie die a-Säure geht die Tetrasäure c bei längerem Kochen mit Wasser oder verd. Mineralsäuren, besonders vollständig unter Druck, in die in Wasser leicht lösliche Tetrasäure b über.

Sehr charakteristisch für beide Säuren ist das verschiedene Verhalten der Tetrasäuren a und c gegen starkes Alkali. Gibt man zu einer wäßrigen Lösung der Tetrasäure a Kali- oder Natronlauge im Überschuß, so färbt sich die Lösung sofort intensiv gelb, trübt sich dann nach kurzer Zeit plötzlich, und es scheidet sich das in Laugen schwer lösliche Kalium- oder Natriumsalz ab, wobei die gelbe Farbe langsam zurückgeht und die Lösung allmählich ganz so farblos wie zu Anfang wird. Dagegen färbt sich eine Lösung von reiner Tetrasäure c mit überschüssiger Lauge nur ganz schwach gelblich und wird sehr schnell wieder farblos unter Trübung und Abscheidung des Alkalisalzes. Offenbar handelt es sich hier um eine Art Umlagerung im Innern des Moleküls der Tetrasäure a, wobei gleichzeitig die Addition eines Moleküls Wasser erfolgt. Der Vorgang könnte für einen glucal-artigen Charakter der Struktur der a-Säure sprechen. Doch ließ sich ein Beweis für eine Doppelbindung im Molekül der Tetrasäure a nicht erbringen, da sowohl diese wie auch die beiden anderen Tetrasäuren Brom in der Kälte nicht addieren. Wahrscheinlicher ist es, daß durch das starke Alkali an einer Stelle des Moleküls der Tetrasäure a eine vorübergehende hydrolytische Aufspaltung der glykosidischen Bindung einer Sauerstoff-Brücke erfolgt unter gleichzeitigem Freiwerden einer Aldehydgruppe, woraus sich die anfangs auftretende, starke Gelbfärbung der Lösung erklären würde. Die freigewordene Aldehydgruppe nimmt dann im Moment des Entstehens Wasser auf unter intermediärer Bildung von 2OH-Gruppen an demselben C-Atom, worauf dann wieder die Abspaltung von 1 Mol. H<sub>2</sub>O und die Rückbildung der vorher vorhandenen glykosidischen Sauerstoff-Brücke erfolgt. Im Endeffekt wäre dann also aus der Tetrasäure a eine Verbindung von gleicher innerer Struktur hervorgegangen, die Tetrasäure c, die sich von der erstgenannten nur durch einen Mehrgehalt von 1 Mol. H<sub>2</sub>O unterscheidet und die im Gegensatz zur a-Säure durch Alkali in der Kälte nicht mehr weiter verändert wird.

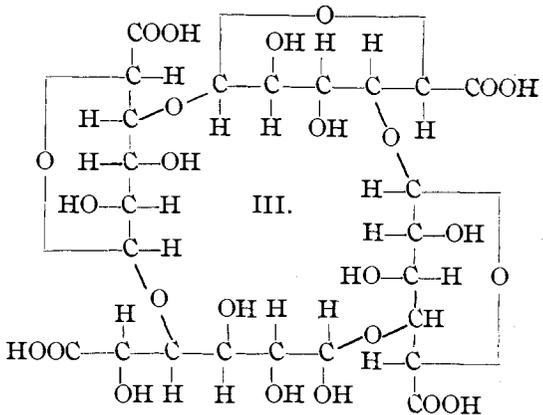
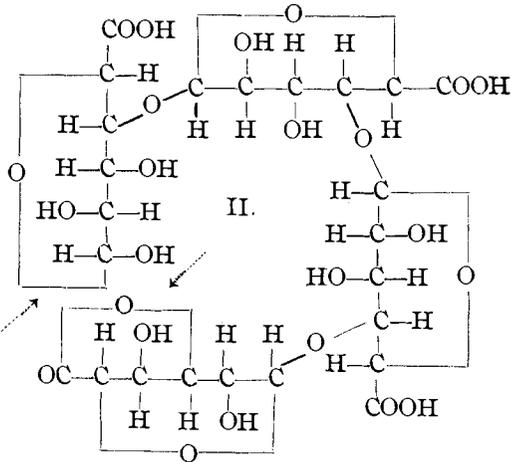
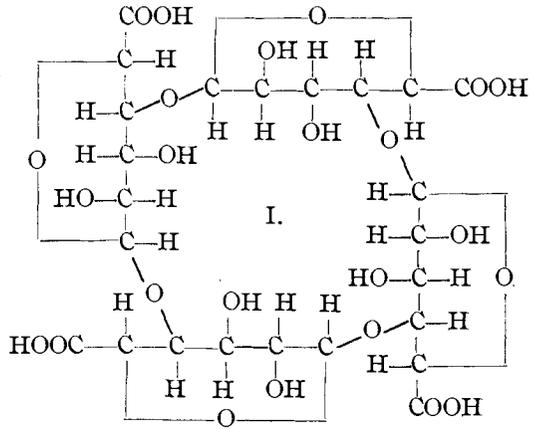
Ihrer Zusammensetzung und ihrem chemischen Verhalten nach sind die drei Tetra-galakturonsäuren als eine neue, eigenartige Klasse von Kohlenhydrat-Verbindungen zu betrachten, die in der Natur bis dahin nicht bekannt waren. Man könnte sie als Poly-saccharidsäuren oder genauer als carboxylierte Pentosane bezeichnen, aus denen durch eine fermentative Decarboxylierung vermutlich auch das im ursprünglichen Rübenpektin vorhandene Tetra-araban entstanden ist<sup>13)</sup>. Ihrem Charakter als Polysaccharide entspricht es auch, daß analog, wie diese Zuckerarten in Monosaccharide gespalten werden, alle drei Tetra-galakturonsäuren durch Säure-Hydrolyse in die monomolekulare *d*-Galakturonsäure übergehen. Während nun aber nicht-reduzierende Disaccharide vom Typus des Rohrzuckers und Polysaccharide wie die Stärke und Cellulose eine große Beständigkeit gegen verd. Alkalilaugen auch in der Hitze zeigen, ist es sehr auffallend, daß die Tetra-galakturonsäuren schon durch 7-stdg. Erwärmen in 2-proz. Natronlauge auf dem Wasserbade vollkommen zerstört werden. Man erhält dabei tiefdunkelbraun gefärbte Lösungen, die, auch nach dem Erhitzen mit Säuren, Fehlingsche Lösung nicht mehr reduzieren, nur noch eine ganz minimale Rechtsdrehung aufweisen und fast genau denselben Alkali-Verbrauch zeigen wie er sich bei der gleichen Behandlung von freier *d*-Galakturonsäure ergibt. Es scheint also, als ob infolge

<sup>13)</sup> F. Ehrlich und F. Schubert, Biochem. Ztschr. **203**, 343 [1928].

der Anhäufung der elektronegativen Carboxylgruppen in dem Molekül der Tetra-galakturonsäuren die glykosidischen Sauerstoff-Brücken wesentlich lockerer gebunden und dementsprechend leichter sprengbar sind als dies von den bisher untersuchten Polysacchariden bekannt war.

Versucht man, sich auf Grund des bisher gewonnenen experimentellen Materials ein Bild von dem inneren Aufbau der drei Tetra-galakturonsäuren zu machen, so möchten wir vorläufig die Annahme für die wahrscheinlichste halten, daß in der Tetra-galakturonsäure a (I) und in der Tetra-galakturonsäure c (III) die 4 Moleküle *d*-Galakturonsäure in Form eines Ringes miteinander verkettet sind, während sie in der Tetra-galakturonsäure b (II) hintereinander geschaltet eine offene Kette bilden. Demnach kämen den drei Tetra-galakturonsäuren im wesentlichen die nebenstehenden Konstitutionsformeln zu.

Nach dieser Formulierung erfolgt die Ringbildung bei der a- und c-Säure in der Weise, daß jedes der vier Moleküle *d*-Galakturonsäure an dem der Carboxylgruppe entgegengesetzt liegenden endständigen C-Atome (1) durch eine Sauerstoff-Brücke mit einem mittelständigen C-Atom des Nachbar-Moleküls verbunden ist, so daß ein aus 16 C-Atomen und 4 O-Atomen gebildeter Ring zustande kommen würde. Es wird dabei zunächst die Hypothese gemacht, daß der Austritt von 1 Mol. H<sub>2</sub>O zwischen je 2 Mol. *d*-Galakturonsäure derartig vor sich geht, daß die Sauerstoff-Brücken immer zwischen der



Aldehydgruppe resp. zwischen der glykosidischen Hydroxylgruppe am C-Atom (1) des einen Moleküls einerseits und zwischen der sterisch scheinbar am günstigsten liegenden OH-Gruppe des C-Atoms (4) des benachbarten Moleküls andererseits gebildet werden. Ferner wird als recht wahrscheinlich angenommen, daß ganz analog, wie dies Pryde<sup>14)</sup> und Haworth<sup>15)</sup> für den Bau der Galaktose bewiesen haben, auch innerhalb jedes Moleküls Galakturonsäure zwischen den 1.5-C-Atomen eine amylenoxyd-artige Sauerstoff-Bindung besteht, so daß also in der Tetrasäure a 4 Sauerstoff-Brücken zwischen den einzelnen Galakturonsäure-Molekülen und 4 Sauerstoff-Brücken innerhalb der einzelnen Galakturonsäure-Moleküle vorhanden wären.

Ein Vergleich der Formeln I und III zeigt ohne weiteres, daß die der Tetrasäure a chemisch sehr ähnliche Tetrasäure c dasselbe Ringsystem wie die erstere Verbindung besitzt. Der einzige Unterschied in ihrer Konstitution würde nur darin bestehen, daß in der Tetrasäure c infolge der Anlagerung von 1 Mol. H<sub>2</sub>O innerhalb eines der 4 Galakturonsäure-Moleküle die Amylenoxyd-1.5-Sauerstoffbrücke in Wegfall gekommen ist und die ursprünglichen Hydroxylgruppen wiederhergestellt sind. Damit würde auch recht gut im Einklang stehen, daß die Tetrasäure c sehr glatt durch Wasser-Anlagerung mit Hilfe von Alkali aus der Tetrasäure a entsteht, daß aber niemals die Rückbildung der a-Säure aus der c-Säure zu beobachten war, da offenbar unter den gegebenen Bedingungen der betreffende Sauerstoff-Ring leicht aufzuspalten, aber nicht wieder zu regenerieren ist. Mit der hier skizzierten Auffassung ist schließlich auch verträglich, daß Tetrasäure a und c, die beide nur maskierte Aldehydgruppen in saccharid-artiger Sauerstoff-Bindung aufweisen, Fehlingsche Lösung direkt nicht, sondern erst nach Hydrolyse mittels Säuren reduzieren.

Dagegen zeigt nun die für die Tetrasäure b aufgestellte Konstitutionsformel II, daß der ursprüngliche große Kohlenstoff-Sauerstoff-Ring der a- und c-Säure in diesem Falle an einer Sauerstoff-Brücke eine Aufspaltung erfahren hat, derzufolge die 4 Moleküle Galakturonsäure jetzt in offener Kette mit nur 3 Sauerstoff-Brücken untereinander verbunden zusammenhängen. Der Aufbruch des Ringes an dieser Stelle ist durch Anlagerung von 1 Mol. H<sub>2</sub>O erfolgt, wodurch in dem einen der beiden getrennten Galakturonsäure-Moleküle eine freie Aldehydgruppe resp. ein glykosidisches Hydroxyl am C-Atom (1) entstanden ist, und gleichzeitig in dem anderen, früher damit verbundenen Galakturonsäure-Molekül am C-Atom (4) eine einfache Hydroxylgruppe sich wieder zurückgebildet hat. Im Augenblick dieser Wasser-Anlagerung durch Hydrolyse spaltet sich aber aus der nunmehr offenen Kette wieder 1 Mol. H<sub>2</sub>O ab, wobei es vermutlich innerhalb des letzterwähnten Galakturonsäure-Moleküls zwischen der Carboxylgruppe und dem in  $\gamma$ -Stellung befindlichen Hydroxyl zur Bildung eines Lacton-Ringes kommt. Mit dieser Anschauung stimmt vollkommen überein, daß die Tetrasäure b dieselbe Bruttoformel C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>24</sub> besitzt wie die Tetrasäure a, daß sie aber im Gegensatz zur a- und c-Säure Fehlingsche Lösung deutlich reduziert, und daß sie nur 3 direkt mit Alkali titrierbare Carboxyle besitzt, während das vierte erst durch Verseifung des Lactons mit überschüssigem Alkali nachweisbar ist. Die Gegenwart einer freien Aldehydgruppe in der Tetrasäure b erscheint ferner dadurch bewiesen, daß sie von Hypojodit

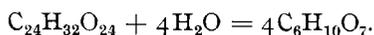
<sup>14)</sup> Journ. chem. Soc. London **123**, 1808 [1923].

<sup>15)</sup> ebenda **125**, 2468 [1924].

in Mengen, die einem CHO— entsprechen, oxydiert wird, während die a- und c-Säure dieser Oxydation nicht unterliegen. Auch die Tatsache, daß die a- und c-Säure in typischer Weise gallert-artige, kompakte Gele, die b-Säure nur feinflockige Ausscheidungen durch verschiedene Fällungsmittel lieferte, und daß schließlich die Tetrasäure b durch Hydrolyse sowohl aus Tetrasäure a wie aus Tetrasäure c gewonnen wird, niemals aber die Bildung von a- und c-Säure aus b-Säure zu beobachten war, spricht im besonderen Maße für die große Wahrscheinlichkeit der hier aufgestellten Konstitutionsformeln. Naturgemäß muß die Frage nach der Natur und dem Sitz der verschiedenen Sauerstoff-Bindungen in den Molekülen der Tetra-galakturonsäuren weiteren Arbeiten vorbehalten bleiben und wird erst durch eingehende Versuche der Acetylierung und Methylierung näher geklärt werden können.

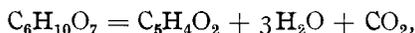
Aus sämtlichen drei Tetra-galakturonsäuren läßt sich nun durch weitgehende Säure-Hydrolyse ihr Baustein, die *d*-Galakturonsäure, gewinnen. Auf diesem Wege ist die erste Darstellung dieser besonders interessanten Verbindung in krystallisierter Form gelungen, und die *d*-Galakturonsäure ist damit zu einem in beliebigen Mengen leicht zugänglichen Präparat geworden.

Bereits bei der oben erwähnten Herstellung der Tetrasäure a und b findet sich unter den sauren Hydrolysaten des Hydrato-Pektins und der Pektinsäure in den alkoholischen Mutterlaugen der b-Säure stets nebenher auch die monomolekulare Galakturonsäure in wechselnden Mengen. Sie kann daraus nach Vertreiben des Alkohols und Neutralisieren der sauren Lösung mit Kalk durch Alkohol-Fällung als rechtsdrehendes Calciumsalz in weniger reiner Form abgeschieden werden. Für die Reingewinnung der *d*-Galakturonsäure kommt als Ausgangsmaterial am meisten die nach dem obigen Verfahren aus Hydrato-Pektin bequem in großen Mengen rein herstellbare Tetrasäure a in Betracht. Durch langdauerndes Kochen mit 1–2-proz. Schwefelsäure geht diese Verbindung allmählich in Lösung und spaltet dabei Galakturonsäure ab, die zum großen Teil weiter zersetzt wird. Derselbe Effekt wird auch schon durch sehr intensives Kochen mit reinem Wasser erreicht. Bei Aufarbeitung solcher Lösungen war aber stets nur recht wenig krystallisierte Galakturonsäure zu isolieren. Wesentlich schneller und durchgreifender erfolgte die totale Hydrolyse der Tetrasäure a ebenso wie der beiden anderen Tetrasäuren durch Erhitzen mit Wasser oder verd. Mineralsäuren unter 2–5 Atmosphären Überdruck. Aus einer sehr großen Anzahl von Hydrolyse-Versuchen hat sich als die bisher günstigste Darstellungsmethode der krystallisierten *d*-Galakturonsäure ergeben, daß man die Tetrasäure a in 1-proz. Schwefelsäure suspendiert, im Autoklaven 10–20 Min. auf etwa 4–5 Atm. erhitzt, dann die Schwefelsäure mit einem minimalen Überschuß von Baryt ausfällt, die wäßrigen Filtrate im Vakuum verdampft, den Rückstand mit Alkohol auszieht und die alkoholischen Extrakte verdunsten läßt. Aus dem verbleibenden Sirup scheidet sich dann sehr bald spontan die *d*-Galakturonsäure schön krystallisiert aus und kann durch Umkrystallisieren aus Alkohol vollkommen rein erhalten werden in Ausbeuten, die bisher auf etwa 35% d. Th., auf reine Tetrasäure a gerechnet, zu steigern waren, entsprechend der Spaltungsgleichung:



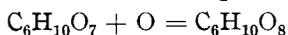
Daß sich bei der Säure-Hydrolyse der Tetra-galakturonsäuren kaum höhere, der Theorie mehr angenäherte Ausbeuten an der monomolekularen Galakturonsäure werden erzielen lassen, erklärt sich daher, daß die dabei primär entstehende Verbindung unter dem hohen Druck und der gesteigerten Temperatur zum großen Teil unvermeidlich zu stark gefärbten Zersetzungs- und Umlagerungsprodukten abgebaut wird, selbst bei Abwesenheit von Mineralsäure. Unter diesen ist außer Furfurol eine bereits in der Kälte reduzierende Substanz besonders bemerkenswert, die sich in den Mutterlaugen der Galakturonsäure anreichern läßt und wahrscheinlich ebenfalls aus einem Furan-Derivat besteht, das sich durch Ringschluß aus der Galakturonsäure gebildet hat.

Die krystallisierte *d*-Galakturonsäure verhält sich in vieler Hinsicht der freien *d*-Glykuronsäure<sup>16)</sup> sehr ähnlich. Wie diese gibt sie sehr deutlich alle Reaktionen auf Pentosen, besonders die Orcin-Reaktion, und die für Uronsäuren typische Tollenssche Naphthoresorcin-Reaktion. Nach Tollens und Lefèvre<sup>12)</sup> mit Salzsäure erhitzt, spaltet die Galakturonsäure nach der Gleichung:



analog der Glykuronsäure resp. dem Glykuron, Kohlensäure ab, was auch hier zur quantitativen Bestimmung der Verbindung benutzt werden kann. Es bilden sich dabei nebenher beträchtliche Mengen Furfurol, die sich leicht nach der Tollensschen Methode ermitteln lassen. 1 Tl. des erhaltenen Furfurol-Phloroglucids entsprach durchschnittlich 2.64 Tln. angewandter reiner Galakturonsäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$ , während Tollens die Entstehung dieser Menge des Phloroglucids aus 3.3 Tln. Glykuronsäure resp. 3 Tln. Glykuron beobachtete. Durch Kombination der Methode der  $\text{CO}_2$ - und der Furfurol-Abspaltung ist ohne weiteres eine Bestimmung der Galakturonsäure neben Pentosen möglich, wenn der obige Umrechnungsfaktor für das aus Galakturonsäure gebildete Furfurol-Phloroglucid berücksichtigt wird.

Die reine Galakturonsäure reduziert Fehlingsche Lösung in der Kälte nicht, dagegen sehr stark beim Kochen. In 1-proz. Lösung werden von 1 g neutralisierter Galakturonsäure bei 2 Min. langem Kochen 150.5 ccm Fehlingsche Lösung vollständig reduziert, von 1 g Glykuronsäure unter gleichen Bedingungen 192.5 ccm. Beim Erhitzen mit Salpetersäure liefert die Galakturonsäure Schleimsäure bis zu 76% d. Th. Mit einem Überschuß von Brom in wäßriger Lösung in der Kälte behandelt, geht die Galakturonsäure entsprechend der Gleichung:



in einigen Tagen quantitativ in Schleimsäure über, die bei direktem Verdampfen der Lösungen rein gewonnen werden kann. Mit dieser glatten Umwandlung ließ sich der erste Beweis für die Konstitution der *d*-Galakturonsäure erbringen, deren Richtigkeit dann später auch Ohle und Berend<sup>17)</sup> durch ihre Synthese, ausgehend von der *d*-Galaktose, über die Aceton-Verbindung bestätigen konnten. Mit Hypojodit oxydiert, nimmt die Galakturonsäure die für eine CHO-Gruppe berechnete Menge Sauerstoff auf.

Die wäßrigen Lösungen der Galakturonsäure reagieren ziemlich stark sauer und bläuen Kongopapier kräftig. Die Verbindung ist eine noch etwas

<sup>16)</sup> F. Ehrlich und K. Rehorst, B. 58, 1989 [1925], 62, 628 [1929].

<sup>17)</sup> B. 58, 2585 [1925].

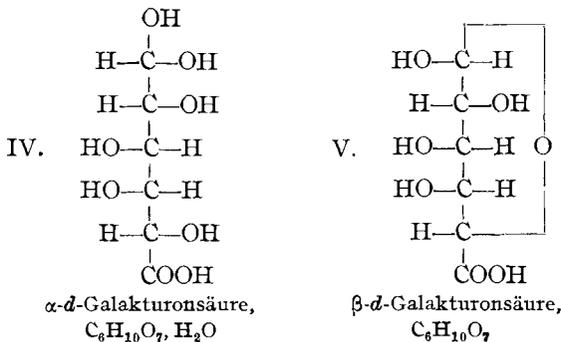
stärkere Säure als die Tetra-galakturonsäuren, sie zeigt eine Dissoziationskonstante im Mittel von  $3.04 \cdot 10^{-4}$  und in  $n/_{20}$ -Lösung  $pH = 2.5$ . Mit Alkali läßt sich ihre Carboxylgruppe direkt austitrieren. Ein dem Glykuron entsprechendes Lacton, das Galakturon, war bisher trotz vielfacher dahingehender Versuche nicht zu isolieren, scheint aber in einer nicht krystallisierbaren Form stets in den Mutterlaugen der *d*-Galakturonsäure enthalten zu sein.

Im polarisierten Licht dreht die wäßrige Lösung von *d*-Galakturonsäure deutlich rechts und zeigt die für Monosaccharide typische Mutarotation. Es gelang, die diese Erscheinung hervorrufenden beiden Modifikationen, die sich wesentlich durch ihre Drehungsrichtung und -größe, sowie durch den Gehalt von 1 Mol.  $H_2O$  unterscheiden, in Substanz rein darzustellen und ineinander überzuführen. Nach eingehenden Untersuchungen der reinsten, bisher krystallisiert gewonnenen Präparate besitzt die hochdrehende  $\alpha$ -Form der *d*-Galakturonsäure mit abfallender Mutarotation die Zusammensetzung  $C_6H_{10}O_7, H_2O$  und zeigt in wäßriger Lösung die Anfangsdrehung  $[\alpha]_D^{20} = +97.9^0$  und die Enddrehung  $[\alpha]_D^{20} = +50.9^0$  oder, auf wasser-freie Substanz berechnet,  $+107.0^0 \rightarrow +55.6^0$ . Die gleichfalls rein isolierte niedrigdrehende  $\beta$ -Form der *d*-Galakturonsäure mit aufsteigender Mutarotation krystallisiert dagegen wasserfrei entsprechend der Formel  $C_6H_{10}O_7$  und dreht sofort nach dem Lösen in Wasser  $[\alpha]_D^{20} = +27.0^0$  und schließlich  $[\alpha]_D^{20} = +55.3^0$ . In beiden Fällen wird das Gleichgewicht der Enddrehung bei Zimmer-Temperatur gewöhnlich im Verlaufe von etwa 2 Stdn. erreicht. Bei der obenerwähnten Darstellung der *d*-Galakturonsäure aus Verbindungen der Pektinstoffe wurde je nach dem Grade der Verdampfung der Sirupe und je nach der Konzentration des zur Extraktion und zum Umkrystallisieren verwendeten Alkohols bald die  $\alpha$ - oder die  $\beta$ -Modifikation erhalten. Häufig ergaben sich auch Gemische der beiden Epimeren, die scheinbar auf die Formel  $C_6H_{10}O_7, \frac{1}{2}H_2O$  stimmende Werte aufwiesen und nur geringe Mutarotation zeigten. Aus heißen wäßrigen Lösungen oder aus verd. Alkohol war beim Verdampfen immer nur die wasser-haltige  $\alpha$ -Form  $C_6H_{10}O_7, H_2O$  zur Abscheidung zu bringen, die, im Vakuum getrocknet, etwa bei  $110^0$  sintert und unregelmäßig zwischen  $156-159^0$  schmilzt. Durch Kochen mit einem großen Überschuß von absol. Alkohol und schnelles Verdampfen der Lösung gelang es, die  $\alpha$ -Galakturonsäure in die krystallisierte  $\beta$ -Galakturonsäure,  $C_6H_{10}O_7$ , überzuführen, die den scharfen Schmelzpunkt von  $160^0$  aufweist. Beim Erwärmen ihrer wäßrigen Lösungen auf dem Wasserbade nimmt dann die  $\beta$ -Modifikation wieder Wasser auf und verwandelt sich in die  $\alpha$ -Modifikation  $C_6H_{10}O_7, H_2O$  zurück, die beim Verdunsten der Flüssigkeit krystallisiert gewonnen werden kann.

Die in der Hydrat-Form auftretende  $\alpha$ -Galakturonsäure,  $C_6H_{10}O_7, H_2O$ , scheint das Molekül Wasser nicht als Krystallwasser, sondern, fester gebunden, als Konstitutionswasser eingelagert zu enthalten. Das Wasser ist auch im Vakuum bei höheren Temperaturen nur schwer ohne gleichzeitige teilweise Zersetzung der Substanz wegzutrocknen. Von der gesamten Wassermenge entweicht etwa  $\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$  beim Trocknen der Verbindung im Vakuum über  $P_2O_5$  bei  $78^0$  in ca.  $1\frac{1}{2}$  Stdn. oder bei  $66^0$  in etwa 20 Stdn., wobei eine äußerlich kaum angegriffene Substanz von der Zusammensetzung  $C_6H_{10}O_7, \frac{1}{2}H_2O$  und von schwacher absteigender Mutarotation, sowie von annähernd normaler Enddrehung hinterbleibt. Um indes das gesamte Hydratwasser auszutreiben, war ein Erhitzen des  $\alpha$ -Galakturonsäure-Hydrats

im Vakuum bei 66° bis zu einer Dauer von etwa 170 Stdn. erforderlich. Die hierbei erhaltene Substanz zeigte schon merkbar Spuren weiterer Zersetzung, wies aber deutlich eine aufsteigende Mutarotation und eine ähnliche Acidität wie die  $\beta$ -Galakturonsäure auf. Es scheint also möglich, wenn auch recht schwer und mit Verlusten, allein schon durch Wegtrocknen des Hydratwassers die  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Galakturonsäure überzuführen.

Im Zusammenhang mit diesen Befunden erscheinen Beobachtungen recht bemerkenswert, die hinsichtlich des Verhaltens von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Galakturonsäure gegenüber der fuchsin-schwefligen Säure gemacht werden konnten. Beim Vermischen der festen oder gelösten  $\alpha$ -Galakturonsäure mit der wie üblich hergestellten fuchsin-schwefligen Säure färbt sich diese schon nach etwa  $\frac{1}{2}$  Min. deutlich violettrot, während eine unter gleichen Bedingungen und zu gleicher Zeit angesetzte Lösung von  $\beta$ -Galakturonsäure zunächst nicht färbend wirkt. Erst nach mehreren Minuten tritt in letzterem Falle eine merkbare schwache Fuchsin-Färbung auf, die direkt meßbar allmählich stärker wird in dem Maße, wie sich die  $\beta$ -Form in die  $\alpha$ -Form in der Lösung umwandelt, und schließlich dem Gleichgewicht der Mutarotation annähernd entsprechend in  $\frac{1}{2}$  Stde. etwa dieselbe Farbtiefe wie die Lösung der  $\alpha$ -Galakturonsäure erreicht. Diese sehr charakteristischen Erscheinungen<sup>18)</sup> lassen mit großer Wahrscheinlichkeit den Schluß zu, daß die  $\alpha$ -Galakturonsäure eine freie Aldehydgruppe enthält, die  $\beta$ -Galakturonsäure dagegen nicht. Hieraus und aus dem sonstigen Verhalten der beiden Epimeren möchten wir weiterhin folgern, daß die  $\alpha$ -Form einen hydratisierten Aldehyd mit offener Kette darstellt, während die  $\beta$ -Form ein glykosidisches Hydroxyl in Halb-acetal-Bindung mit einer Sauerstoff-Brücke aufweist, von der auch hier vorläufig angenommen wird, daß sie wie bei der *d*-Galaktose amylenoxyd-artig in 1.5-Stellung der C-Atome eingreift. Auf Grund dieser Überlegungen käme man dann zu folgenden Konstitutionsformeln für die  $\alpha$ -Galakturonsäure (IV) und  $\beta$ -Galakturonsäure (V):

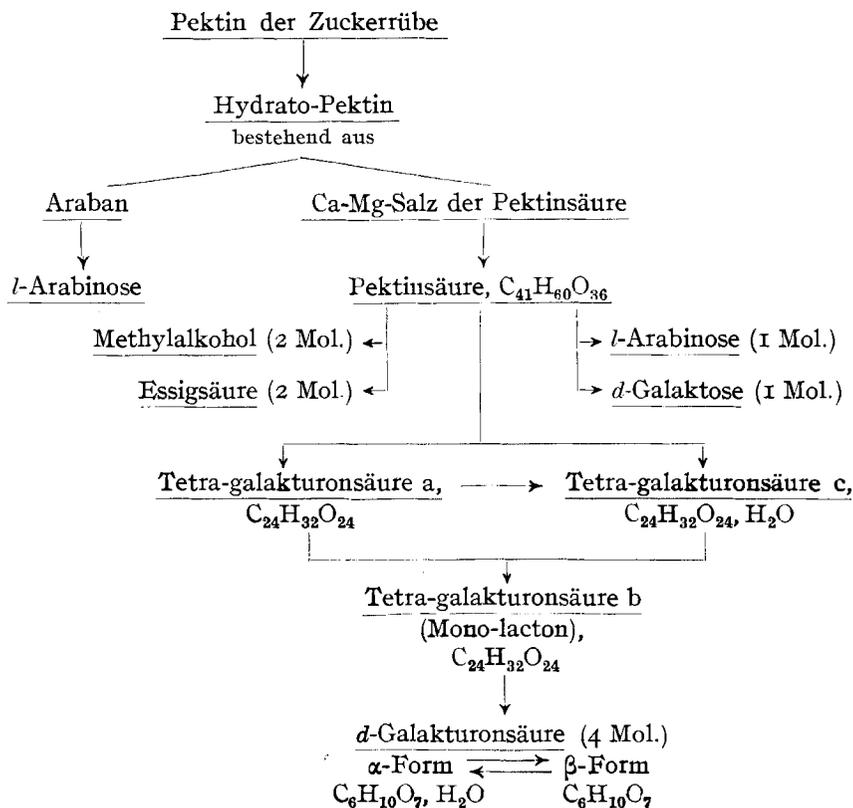


<sup>18)</sup> Die hier benutzte, in üblicher Weise bereitete fuchsin-schweflige Säure, die schweflige Säure und Schwefelsäure im Überschuß enthielt, wurde durch Lösungen von *d*-Glykose erst nach Stunden schwach gefärbt. Dagegen war es auffallend, daß starke violette Färbung mit den Zuckern, die genetisch der *d*-Galakturonsäure nahe stehen, wie *l*-Arabinose und *d*-Galaktose, ferner mit Rhamnose und auch Xylose und Glykuronsäure schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit eintrat. Vielleicht entsteht in den Lösungen dieser Zuckerverbindungen auch eine Hydrat-Form mit freier Aldehydgruppe, was noch weiterer Untersuchungen bedarf. In dieser Hinsicht erscheint es beachtenswert, daß unter gleichen Bedingungen, entgegen früheren Angaben, auch Chloral-Hydrat fuchsin-schweflige Säure stark rötet. F. Ehrlich.

Diese Auffassung würde auch eine Erklärung dafür geben, daß in der  $\alpha$ -Modifikation das Hydratwasser so fest gebunden ist und nur schwer durch Trocknen entfernt werden kann. Die  $\alpha$ -*d*-Galakturonsäure wäre demnach als die erste, bisher bekannt gewordene, natürliche Kohlenhydratverbindung mit einer freien Aldehydgruppe anzusehen.

Außer dem früher bereits dargestellten Bariumsalz<sup>11)</sup> wurden von der *d*-Galakturonsäure noch das amorphe Natriumsalz von der Formel  $C_6H_9O_7Na$  und ferner das Cinchonin-, Morphin- und Brucin-Salz krystallisiert gewonnen, die sich durch ihre physikalischen Konstanten in charakteristischer Weise von denen der *d*-Glykuronsäure unterscheiden. Über weitere Derivate und Reaktionen der *d*-Galakturonsäure wird später berichtet werden.

Zur Erläuterung der genetischen Zusammenhänge der bei der wäßrigen und sauren Hydrolyse des Pektins der Zuckerrübe erhaltenen Abbauprodukte sei schließlich noch folgende Übersicht gegeben:



Über die alkalische Hydrolyse und über den fermentativen Abbau des Pektins und seiner Spaltprodukte sind weitere Untersuchungen im Gange, die noch nicht abgeschlossen sind.

## Beschreibung der Versuche.

### Hydrato-Pektin.

Zur Darstellung aller Spaltprodukte des Pektins eignet sich am besten das durch Heißwasser-Hydrolyse aus dem ursprünglichen Pektin der Zuckerrüben-Wurzel leicht zu gewinnende Substanzgemisch, das Hydrato-Pektin, das im wesentlichen aus Araban und dem Calcium-Magnesium-Salz der Pektinsäure besteht. Für seine Bereitung stehen als bequem zugängliches Ausgangsmaterial in großen Mengen die im Zuckerfabrik-Betriebe bei der Diffusion der Zuckerrüben abfallenden und durch Feuer- oder Rauchgase entwässerten Trockenschnitzel zur Verfügung. Im luft-trockenen Zustande enthalten diese gewöhnlich etwa 10–12% Wasser und bestehen in der Trockensubstanz fast zur Hälfte aus Pektinstoffen. Für die folgenden Versuche wurden mit gleichem Erfolge sowohl Feuergas- wie Rauchgas-Trockenschnitzel aus den schlesischen Rohzucker-Fabriken Froebel, Maltsch und Rosenthal benutzt.

Um daraus Hydrato-Pektin zu gewinnen, werden diese Trockenschnitzel zunächst von noch anhaftenden löslichen Saftbestandteilen, wie Zucker usw., befreit, indem man 500 g davon in einem großen emaillierten Kochtopf 2-mal mit je 10 l Leitungswasser und das 3. Mal mit destilliertem Wasser je 2 Stdn. bei 50–55° auslaugt. Die wäßrigen Auszüge werden jedesmal durch ein Kolietuch abgossen und die zurückbleibenden, aufgequollenen Schnitzel unter einer Hebelpresse scharf abgepreßt. Das zuletzt abfallende Preßwasser zeigte gewöhnlich mit  $\alpha$ -Naphthol keine Zucker-Reaktion mehr. Nach dieser Vorbehandlung wird der schließlich erhaltene zuckerfreie Preßrückstand der Rübenschnitzel mit je 10 l destilliertem Wasser etwa 5-mal je 2 Stdn. lang im bedeckten Topf über einem starken Gaskocher unter häufigem Rühren ausgekocht, wobei die Hauptmenge des Pektins als Hydrato-Pektin in Lösung geht. Nach jeder Auskochung gießt man den Extrakt durch ein Sieb und preßt die rückständige Schnitzelmasse scharf ab. Die gesammelten Extrakte und Preßsäfte werden klar filtriert und in großen flachen Porzellanschalen auf dem Wasserbade zum Sirup und schließlich unter Umrühren ganz zur Trockne verdampft. Es bilden sich hierbei gelblich bis bräunlich gefärbte, gelatine-artige Blätter und Krusten, die sich leicht vom Porzellan abheben lassen. Die Gesamtausbeute aus 500 g Trockenschnitzeln beträgt nach diesem Verfahren etwa 137–142 g Hydrato-Pektin, d. h. etwa 27–28%, auf das ursprüngliche Ausgangsmaterial berechnet.

Das gewonnene Produkt besteht im wesentlichen aus Araban und dem pektinsäuren Calcium-Magnesium-Salz. Es enthält luft-trocken etwa 8–10% Wasser und geringe Mengen Verunreinigungen, wie caramel-artige Farbstoffe und Saponin. In wenig Wasser quillt es langsam leim-artig auf und gibt beim Erwärmen einen stark klebenden Sirup, mit mehr Wasser verrührt eine trübe, bräunliche Lösung. Aus der CO<sub>2</sub>-Abspaltung, nach der Tollens-Lefèvre-Methode berechnet, enthält das vollkommen getrocknete Hydrato-Pektin aus Trockenschnitzeln ganz verschiedener Herkunft durchschnittlich 45–54% *d*-Galakturonsäure in komplex gebundener Form.

### Pektinsäure.

Die für die späteren Spaltungsversuche benutzte Pektinsäure wurde aus Hydrato-Pektin dargestellt, das zuvor durch erschöpfende Extraktion

mit 70-proz. Alkohol von dem linksdrehenden Araban befreit war. Aus dem hierbei zurückbleibenden, rohen Ca-Mg-Salz ließ sich die Pektinsäure aus wäßriger Lösung durch Fällung mit Alkohol und Salzsäure isolieren. Die unter mehrfacher Abänderung der Methode gewonnenen Präparate zeigten anscheinend sehr ähnliche Zusammensetzung und unterschieden sich merkbar nur in ihrem Drehungsvermögen, das je nach der kürzeren oder längeren Einwirkungsdauer der Mineralsäure niedrigere oder höhere Werte aufwies.

1.) Die aus 100 g luft-trocknem Hydrato-Pektin erhaltenen 59 g von rohem Ca-Mg-Salz der Pektinsäure (bei 110° getrocknet) wurden in 700 ccm Wasser heiß gelöst. Die trübe, schwarzbraune Lösung filtrierte man nach Zusatz von 100 ccm 50-proz. Essigsäure klar und ließ sie in etwa 4 l 96-proz. Alkohol eintropfen. Es fielen dicke, hellgraue Flocken aus, die abfiltriert, abgesaugt, wiederholt mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und bei 110° getrocknet wurden. Man erhielt auf diese Weise 51.4 g rohe Pektinsäure als hellgraues Pulver, das noch stark asche-haltig war und färbende Bestandteile aufwies. Es löste sich in Wasser zu einer etwas trüben, bräunlichen Lösung, die schwach sauer reagierte. Auf 1 g Sbst. berechnet, wurden gegen Phenol-phthalein davon 4.8 ccm  $n_{10}$ -NaOH neutralisiert. Die filtrierte Lösung drehte rechts:

$$c = 1.45, l = 0.25; \alpha_D^{20} = +0.38^{\circ}, \text{ folglich } [\alpha]_D^{20} = +105.5^{\circ}.$$

51 g dieses Rohproduktes wurden in 500 ccm Wasser auf dem Wasserbade gelöst, die klare dunkelbraune Lösung nach dem Abkühlen mit 50 ccm konz. Salzsäure versetzt und sofort in 3 l Alkohol eingegossen. Es fiel ein fast farbloser, flockiger Niederschlag aus, der abfiltriert, mehrmals in frischem Alkohol suspendiert, schließlich scharf abgesaugt, wiederholt mit Alkohol und Äther gewaschen und zu einem feinen, nur wenig grau gefärbten Pulver trocken verrieben wurde. Ausbeute 38.8 g Pektinsäure (bei 110° getrocknet) mit nur geringem Aschen-Gehalt.

0.1362 g Sbst.: 0.2213 g CO<sub>2</sub>, 0.0710 g H<sub>2</sub>O, 0.0006 g Asche (= 0.44 %).

C<sub>41</sub>H<sub>60</sub>O<sub>36</sub>. Ber. C 43.6, H 5.3. Gef. C 44.5, H 5.9 (auf asche-freie Sbst. ber.).

Die gelbbraun gefärbte, wäßrige Lösung der Substanz war deutlich sauer. 1 g Sbst. neutralisierte 14.5 ccm  $n_{10}$ -NaOH, während sich für 2 freie Carboxyle in der obigen Formel 17.7 ccm berechnen.

Zur Bestimmung der spez. Drehung wurden 0.2625 g Sbst. in 10 ccm H<sub>2</sub>O gelöst;  $c = 2.62, l = 0.5; \alpha_D^{20} = +1.77^{\circ}, [\alpha]_D^{20} = +135.1^{\circ}.$

2.) Aus 100 g Hydrato-Pektin aus Rauchgas-Trockenschnitzeln der Zuckerfabrik Maltsch waren durch Extraktion mit 70-proz. Alkohol 78 g rohes Ca-Mg-Salz der Pektinsäure gewonnen worden, die in 2 l warmem Wasser gelöst wurden. Die trübe, bräunliche Lösung versetzte man mit einer Auflösung von 5 g Oxalsäure in 50 ccm Wasser, sowie mit einer genügenden Menge Kieselgur und filtrierte sie durch ein dichtes Filter ab. Das sehr langsam ablaufende Filtrat wurde im Vakuum bis auf etwa 1 l eingengt, abgekühlt mit 50 ccm 10-proz. Salzsäure versetzt und sofort in die etwa 6-fache Menge Alkohol eingetragen. Es fiel ein fast farbloser, flockiger Niederschlag, der sich gut absetzte; die alkoholische Flüssigkeit war gelbbraun gefärbt. Die ausgeschiedene Pektinsäure wurde abfiltriert, wiederholt in Alkohol suspendiert und nach gründlichem Waschen mit Alkohol und Äther auf der Nutsche im Mörser luft-trocken verrieben. Nach dem

Trocknen bei 110° wurden 52.3 g nur noch schwach gefärbte Pektinsäure mit 1.01% Aschen-Gehalt gewonnen.

Zur Analyse wurde die Substanz 5 Stdn. bei 110° konstant getrocknet.

0.1584 g Sbst.: 0.2535 g CO<sub>2</sub>, 0.0763 g H<sub>2</sub>O, 0.0016 g Asche.

C<sub>41</sub>H<sub>60</sub>O<sub>36</sub>. Ber. C 43.6, H 5.3. Gef. C 44.1, H 5.4 (auf asche-freie Sbst. ber.).

Die wäßrige Lösung der Pektinsäure zeigte nur schwach hellgelbe Farbe. 1 g Sbst. neutralisierte 13.8 ccm *n*/<sub>10</sub>-NaOH.

$$c = 2.17, l = 2: \alpha_D^{20} = +7.01^\circ \text{ in Wasser, } [\alpha]_D^{20} = +161.5^\circ.$$

35 g dieser vorgereinigten Pektinsäure wurden in 400 ccm Wasser gelöst, die stark abgekühlte Lösung mit 50 ccm 10-proz. Salzsäure versetzt, über Kieselgur filtriert und in 2 l 96-proz. Alkohol eingetropfelt. Die Pektinsäure fiel in weißen Flocken aus, während die darüberstehende Flüssigkeit hellgelb gefärbt war. Der Niederschlag lieferte, auf einem Glasfilter abgesaugt und wie oben beschrieben erschöpfend mit Alkohol und Äther behandelt, ein fast farbloses Pulver, das bei 110° getrocknet wurde. Ausbeute 28.2 g Pektinsäure mit 0.78% Asche.

0.1540 g Sbst.: 0.2454 g CO<sub>2</sub>, 0.0745 g H<sub>2</sub>O, 0.0012 g Asche.

C<sub>41</sub>H<sub>60</sub>O<sub>36</sub>. Ber. C 43.6, H 5.3. Gef. C 43.8, H 5.45 (auf asche-freie Sbst. ber.).

Die an der Luft bei 110° oder im Vakuum bei 78° bis zur Konstanz getrocknete Pektinsäure zieht beim Stehen an der Luft bei Zimmer-Temperatur je nach der Feuchtigkeit der Atmosphäre Wasser an ohne äußere Veränderung. Nach 1–2 Tagen beträgt der Wasser-Gehalt der Substanz durchschnittlich 8–10%, nach 5 Tagen 15%. Unter einer Glasglocke in dünner Schicht über Wasser aufbewahrt, nimmt die Verbindung, ohne zu zerfließen, sehr beträchtliche Mengen Wasser auf. Unter diesen Bedingungen beträgt ihr Wasser-Gehalt schon nach 6-stdg. Aufbewahrung etwa 16% Wasser, nach 24 Stdn. bereits 25% und nach 5 Tagen bis zu 33% Wasser. Von da an bleibt der Wasser-Gehalt dauernd annähernd konstant. Das aufgenommene Wasser kann dann ohne Veränderung der Substanz bei höheren Temperaturen wieder weggetrocknet werden.

Molekulargewicht der völlig getrockneten Pektinsäure.

0.2977 g Sbst. (bei 110° an der Luft getrocknet), in 15 ccm H<sub>2</sub>O gelöst:  $\Delta = 0.027^\circ$ . — 0.2880 g Sbst. (ebenso getrocknet) in 15 ccm H<sub>2</sub>O:  $\Delta = 0.027^\circ$ . — 0.2229 g Sbst. (bei 100° über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Vakuum getrocknet) in 20 ccm H<sub>2</sub>O:  $\Delta = 0.015^\circ$ .

C<sub>41</sub>H<sub>60</sub>O<sub>36</sub>. Ber. M 1128. C<sub>41</sub>H<sub>60</sub>O<sub>36</sub> + 10H<sub>2</sub>O. Ber. M 1308. Gef. M 1366, 1321, 1380.

Der stets gleich bleibende Befund eines um etwa 200–250 erhöhten Molekulargewichts gegenüber dem theoretisch errechneten Wert läßt vermuten, daß die Pektinsäure in wäßriger Lösung zu ihrem Molekül Wasser in Mengen vielleicht von 10 Mol. addiert, die dann entsprechend die Depression beeinflussen.

Die wäßrige Lösung der Substanz zeigt deutlich saure Reaktion. Gegen Phenol-phthalein neutralisiert 1 g trockne Pektinsäure 15.45 ccm *n*/<sub>10</sub>-NaOH, während sich für 2 freie Carboxyle in der obigen Formel 17.7 ccm berechnen.

Spezifische Drehung der trocknen Pektinsäure: 0.2086 g Sbst. (bei 110° getrocknet), in 10 ccm H<sub>2</sub>O gelöst;  $c = 2.09, l = 2: \alpha_D^{20} = +7.67^\circ, [\alpha]_D^{20} = +188.5^\circ$ .

Zur Ermittlung des Gehaltes an Galakturonsäure wurde eine im Vakuum bei 78° konstant getrocknete Pektinsäure benutzt.

Nach der Methode von ToMens-Lefèvre<sup>12)</sup> spalteten 0.5635 g Sbst., mit 12-proz. Salzsäure erhitzt, 0.0854 g CO<sub>2</sub> ab.

C<sub>41</sub>H<sub>60</sub>O<sub>36</sub>. Ber. CO<sub>2</sub> 15.60, entspr. 4 Mol. Galakturonsäure 68.8.  
Gef. „ 15.16, „ 4 „ „ 66.7.

### Oxydation der Pektinsäure zu Schleimsäure.

1 g Pektinsäure wurde in einem kleinen Becherglas in 12 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1.15 gelöst und auf dem Wasserbade die Lösung langsam auf  $\frac{1}{3}$  des Volumens eingengt. Die beim Abkühlen auskristallisierte Schleimsäure wurde nach längerem Stehen abgesaugt, gut mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und bei 110° getrocknet: 0.30 g Schleimsäure vom Schmp. 213°. Das mit Ammoniak neutralisierte und mit Essigsäure angesäuerte Filtrat gab mit Calciumchlorid einen reichlichen Niederschlag von Calciumoxalat.

2 g Pektinsäure wurden mit 50 ccm 5-proz. Bromwasserstoffsäure und 5 ccm Brom im Schießrohr 6 Stdn. auf 100° erhitzt. Beim Öffnen der abgekühlten Rohre zeigte sich starker Druck. Nach Vertreiben des überschüssigen Broms ergab die filtrierte Flüssigkeit beim Verdampfen auf etwa 20 ccm starke Krystallisation. Reinausbeute: 1.01 g Schleimsäure vom Schmp. 213°.

Die gereinigte Pektinsäure löst sich nach anfänglichem Aufquellen in kaltem Wasser langsam vollständig, schneller beim Erwärmen zu einer fast farblosen Flüssigkeit. In allen andern Lösungsmitteln ist sie unlöslich. Die wäßrige Lösung färbt sich mit überschüssiger Natronlauge stark gelb. Nach kurzem Stehen trübt sie sich plötzlich, und es scheidet sich, während sich die Lösung langsam entfärbt, ein sehr feinkörniger Niederschlag aus, der sich auch nach Tagen nur allmählich absetzt. Es handelt sich hier wahrscheinlich um das Natriumsalz einer demethoxylierten Pektinsäure, die durch Verseifung und Abspaltung der Methoxylgruppen entstanden ist. Beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure im Überschuß verbleibt ein feinverteilter Niederschlag in Suspension, während wäßrige Pektinsäure-Lösungen, direkt mit Salzsäure oder anderen Mineralsäuren versetzt, klar bleiben. Mit überschüssigem Kalk- oder Barytwasser tritt in wäßrigen Pektinsäure-Lösungen ebenfalls starke Gelbfärbung auf, dann bald Trübung und die Ausscheidung von dicken, gallert-artigen Niederschlägen, die sich schnell entfärben. Auch hier sind offenbar durch Abspaltung von Methylalkohol aus den beiden veresterten Carboxylgruppen unlösliche Ca- oder Ba-Salze der vierbasischen Säure C<sub>37</sub>H<sub>56</sub>O<sub>28</sub>(COOH)<sub>4</sub> entstanden.

Dagegen geben Pektinsäure-Lösungen mit Lösungen von Erdalkali- und Magnesiumsalzen keine Niederschläge. Mit Aluminium- oder Zinksulfat erhält man feinflockige Fällungen, während Mangan-, Eisen-, Nickel-, Quecksilber- und Zinnsalze nicht fällend wirken. Mit Kupfersulfat entsteht ein hellblauer, schleimiger Niederschlag, mit Bleizucker oder Bleiessig eine dicke, farblose, klare Gallerte, mit Uranylacetat eine hellgelbe Gelausscheidung. Mit Gerbsäure versetzt, bleiben die Pektinsäure-Lösungen klar.

3.) 170 g rohes pektinsaures Calcium-Magnesium, die aus 200 g Hydratopektin von Rauchgas-Trockenschnitzeln aus Maltsch erhalten waren, wurden in  $1\frac{3}{4}$  l warmem Wasser gelöst, die Lösung nach dem Erkalten mit 50 ccm konz. Salzsäure versetzt und in feinem Strahl in 8 l 96-proz. Alkohol eingetragen. Der ausgeschiedene und abfiltrierte Niederschlag ergab nach

gründlichem Auswaschen mit Alkohol und Äther in der oben angegebenen Weise und Trocknen bei 105° 88 g Pektinsäure in Form eines hellgelblichen Pulvers.

0.2386 g Sbst. (bei 110° getrocknet), in 10 ccm H<sub>2</sub>O gelöst, die trübe Lösung über Kieselgur filtriert;  $c = 2.39$ ,  $l = 1$ :  $\alpha_D^{20} = +2.98^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +124.7^\circ$ .

78 g der vorgereinigten Pektinsäure wurden in 4 l Wasser heiß gelöst, die Lösung einige Zeit mit viel Kieselgur erwärmt, klar filtriert und im Vakuum auf etwa 1 l eingeengt. Die mit 30 ccm konz. Salzsäure versetzte Flüssigkeit wurde langsam in die 5-fache Menge von 96-proz. Alkohol eingetropft. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und bis zum Verschwinden der Cl-Ionen immer wieder von neuem in Alkohol eingetragen, schließlich mit Äther gewaschen und bei 110° getrocknet. 69 g nur sehr schwach gefärbte Pektinsäure in Pulverform.

0.2273 g Sbst. (bei 78° im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet) in 10 ccm H<sub>2</sub>O;  $c = 2.27$ ,  $l = 1$ :  $\alpha_D^{20} = +3.99^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +175.8^\circ$ .

1 g Sbst. neutralisiert 14.3 ccm  $n_{10}$ -NaOH.

4.) 40 g Ca-Mg-Salz der Pektinsäure, gewonnen aus 50 g Hydrato-Pektin der Feuergas-Schnitzel der Zuckerfabrik Maltsh, wurden in 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> l Wasser gelöst, die Lösung durch 2-malige Filtration über Kieselgur geklärt und die Filtrate im Vakuum auf 350 ccm eingeengt. Nach Zusatz von 50 ccm konz. Salzsäure wurde die Lösung in 2 l 83-proz. Alkohol eingetragen und der Niederschlag wie oben behandelt. 23 g nur wenig gefärbte Pektinsäure luft-trocken. Die so erhaltene Substanz wurde nochmals in 400 ccm Wasser gelöst, mit 20 ccm konz. Salzsäure versetzt und mit 2 l 83-proz. Alkohol gefällt. Schließlich erhalten 17.5 g fast farblose Pektinsäure.

0.2964 g Sbst. (bei 78° im Vakuum getrocknet), in 10 ccm H<sub>2</sub>O gelöst. Klare schwach hellgelbe Lösung;  $c = 2.96$ ,  $l = 1$ :  $\alpha_D^{20} = +4.89^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +165.2^\circ$ .

1 g Sbst. neutralisiert 16.5 ccm  $n_{10}$ -NaOH.

0.5895 g trockne Pektinsäure lieferte, nach Tollens mit Salzsäure destilliert, 0.2515 g Furfurol-Phloroglucid (bei 98° getrocknet).

### Tetra-galakturonsäure a

(= Tetrasäure a, Tetra-anhydro-tetra-galakturonsäure).

Diese Verbindung erhält man durch Spaltung der Pektinsäure mittels verdünnter Salzsäure. Für die Gewinnung größerer Mengen der Substanz kann man am einfachsten direkt vom Hydrato-Pektin ausgehen.

#### Darstellung aus Pektinsäure.

10 g der oben unter 3.) erhaltenen Pektinsäure von  $[\alpha]_D^{20} +124.7^\circ$  wurden in 300 ccm 2-proz. Salzsäure gelöst und die Lösung im bedeckten Becherglase auf dem Wasserbade 8 Stdn. erhitzt. Schon nach 1 Stde. begann die Abscheidung eines feinen, hellbräunlichen Niederschlages, dessen Menge sich allmählich vermehrte. Nach Stehenlassen der abgekühlten Flüssigkeit über Nacht wurde der Niederschlag abfiltriert, auf dem Filter erst mit 2-proz. Salzsäure, dann mit Wasser und Alkohol bis zum Verschwinden der Cl-Ionen gewaschen und mit Alkohol mehrmals ausgekocht. Der ungelöst verbliebene Rückstand ergab beim Trocknen an der Luft ein schwach grau gefärbtes Pulver. Dieses Rohprodukt löste sich in <sup>1</sup>/<sub>2</sub> l Wasser beim Kochen bis auf

geringe Mengen dunkelgefärbter Flocken. Von diesen filtrierte man nach Zusatz von Kieselgur ab und versetzte das klare, hellgelbe Filtrat nach starkem Abkühlen mit 30 ccm konz. Salzsäure. Die Lösung trübte sich sofort stark, und es schieden sich große Mengen eines feinflockigen Niederschlages aus, der sich bald vollständig absetzte. Die abgeschiedene Verbindung wurde abfiltriert, zunächst mit verd. Salzsäure, dann mit Wasser und Alkohol bis zur Verdrängung der Salzsäure gewaschen, schließlich in Alkohol und in Äther suspendiert, auf der Nutsche abgesaugt und trocken verrieben. Nach Trocknen bei 110° wurden auf diese Weise 3.3 g Tetra-galakturonsäure a in Form eines schneeweißen, lockeren Pulvers gewonnen, das fast asche-frei war.

Zur Analyse wurde die Substanz noch im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 78° bis zur Konstanz nachgetrocknet.

0.1461 g Sbst.: 0.2192 g CO<sub>2</sub>, 0.0628 g H<sub>2</sub>O, 0.0002 g Asche (= 0.14 %).

C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>24</sub>. Ber. C 40.91, H 4.55. Gef. C 40.97, H 4.82 (auf asche-freie Sbst. bezogen).

1 g Sbst. neutralisierte direkt 54.35 ccm n/10-NaOH. In überschüssiger n/10-Lauge gelöst und nach mehrstündigem Stehen mit n/10-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wieder zurücktitriert, verbrauchte 1 g Sbst. im ganzen 56.40 ccm n/10-NaOH. Für C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>24</sub> und 4 freie Carboxyle würden sich, auf 1 g bezogen, 56.8 ccm n/10-NaOH berechnen.

Zur Bestimmung der spez. Drehung wurden 0.2139 g trockne Sbst. in 10 ccm n/10-NaOH gelöst. Die anfangs stark gelb gefärbte, später klare und farblose Lösung zeigte  $\alpha_D^{20} = +11.69^\circ$  für l = 2 und c = 2.14;  $[\alpha_D]_D^{20} = +273.1^\circ$ .

Zur Molekulargewichts-Bestimmung wurden 0.1814 g Sbst. in 50 ccm H<sub>2</sub>O gelöst; c = 0.3628;  $\Delta = 0.010^\circ$ .

C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>24</sub>. Ber. M 704. Gef. M 674.

### Darstellung aus Hydrato-Pektin.

Auf Grund zahlreicher Versuche mit Ausgangsmaterial verschiedener Herkunft unter vielfacher Abänderung der Bedingungen der Spaltung (Konzentration der Lösungen, Temperatur und Dauer der Erhitzung) hat sich die folgende Methode als die beste bewährt:

100 g Hydrato-Pektin werden in einem bedeckten Becherglase auf dem kochenden Wasserbade in 500 ccm 5-proz. Salzsäure unter Umrühren gelöst und die Lösung 6 Stdn. auf etwa 80–85° erhitzt. Aus der bräunlichen Flüssigkeit scheidet sich bereits nach Verlauf von 1/2–1 Stde. ein dunkelgefärbter, feinflockiger Niederschlag ab, der sich bald vermehrt und schließlich fast das ganze Volumen der Lösung breiartig erfüllt. Nach dem Abkühlen und Stehen über Nacht wird der Niederschlag auf große Schleicher- & Schüllsche Saftfilter gebracht (das abfließende salzsaure, gelbbraun gefärbte, stark rechtsdrehende Filtrat dient später zur Darstellung der Tetra-galakturonsäure b). Der auf dem Filter verbleibende, hellbraune, körnig-flockige Rückstand wird erst mit verd. Salzsäure und dann mit viel kaltem Wasser so lange gewaschen, bis der Ablauf Kongopapier nur noch schwach blau färbt und das Filtrat sich zu trüben beginnt. Nunmehr wird die ungelöst gebliebene Substanz vom Filter genommen, auf dem Wasserbade im Becherglase wiederholt mit Alkohol digeriert, zur Entfernung von Rüben-Saponin und färbenden Verunreinigungen, schließlich abfiltriert und, in dünner Schicht ausgebreitet, an der Luft getrocknet. Es resultiert luft-trocken in Mengen von etwa 30 g ein Rohprodukt in Form eines hellgrauen Pulvers, das die Tetra-galakturonsäure a schon stark angereichert enthält und mit Vorteil

für die Darstellung der kristallisierten *d*-Galakturonsäure (siehe unten) verwendet werden kann. Zur weiteren Reinigung wird die rohe Verbindung in etwa 2 l Wasser unter starkem Kochen gelöst und die Lösung von dunkelgefärbten, flockigen Ausscheidungen und harzigen Rückständen nach Zusatz von Kieselgur und etwas Kohle heiß abfiltriert. Aus dem wasserklaren, nur noch schwach gelblich gefärbten Filtrat fällt nach dem Abkühlen auf Zusatz von 50 ccm konz. Salzsäure die reine Substanz in Form eines weißen, feinkörnigen Niederschlages, der sich bald absetzt. Er wird abfiltriert, erst mit verd. Salzsäure, dann mit Wasser bis zur schwachen Kongo-Reaktion, darauf mit Alkohol bis zur vollständigen Entfernung der Cl-Ionen gewaschen und mehrmals in frischem Alkohol suspendiert. Die hierdurch stark geschrumpfte, kolloidale Substanz kann nunmehr leicht auf der Nutsche abgesaugt und mit Alkohol und Äther behandelt werden. Sie wird schließlich in einem Achat-Mörser trocken verrieben und vorläufig bei 105–110° getrocknet. Man gewinnt auf diese Weise 15–20 g wasser-freie Tetra-galakturonsäure a rein in Form eines schneeweißen, fast asche-freien, amorphen Pulvers. Sie entspricht in ihrer Zusammensetzung einer Tetra-anhydro-tetra-galakturonsäure von der Formel  $C_{24}H_{32}O_{24}$  resp.  $C_{20}H_{28}O_{16}(COOH)_4$ .

Die wasser-freie Verbindung zieht beim Stehen an der Luft ohne äußerliche Veränderung Wasser an. Je nach der Luft-Feuchtigkeit beträgt ihr Wasser-Gehalt nach 24 Stdn. 7–8%, nach 3 Tagen gewöhnlich 12–15%. Die wasser-haltige Verbindung gibt beim Stehen im Vakuum über  $H_2SO_4$  bei Zimmer-Temperatur nach 8–10 Tagen ihr Wasser wieder vollständig ab.

Für die folgenden Analysen wurde die Substanz jedesmal unmittelbar vorher durch 5–6-stdg. Erhitzen auf 78° über  $P_2O_5$  im Vakuum in der Trockenpistole völlig getrocknet. Die gefundenen Werte sind auf asche-freie Substanz berechnet.

0.1565 g Sbst.: 0.2330 g  $CO_2$ , 0.0653 g  $H_2O$ , 0.0003 g Asche (= 0.19%). — 0.1389 g Sbst.: 0.2066 g  $CO_2$ , 0.0601 g  $H_2O$ , 0.0002 g Asche (= 0.14%). — 0.1376 g Sbst.: 0.2054 g  $CO_2$ , 0.0600 g  $H_2O$ , 0.0002 g Asche (= 0.15%). — 0.1401 g Sbst.: 0.2089 g  $CO_2$ , 0.0578 g  $H_2O$ , 0.0002 g Asche (= 0.14%).

$C_{24}H_{32}O_{24}$ . Ber. C 40.91, H 4.55.  
Gef. „ 40.68, 40.62, 40.77, 40.72, „ 4.68, 4.85, 4.88, 4.62.

Durch nochmaliges Lösen in kochendem Wasser, Fällen mit Salzsäure und gründliches Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther gelingt es, die Verbindung nach dem Trocknen vollkommen asche-frei zu erhalten.

0.1545 g Sbst.: 0.2310 g  $CO_2$ , 0.0635 g  $H_2O$ .

$C_{24}H_{32}O_{24}$ . Ber. C 40.91, H 4.55. Gef. C 40.78, H 4.60.

Die Verbindung löst sich in kaltem Wasser nur schwer und in geringer Menge, von heißem Wasser wird sie beträchtlich leichter aufgenommen. Beim Abkühlen der heißen, gesättigten, wäßrigen Lösungen scheidet sie sich als milchige Emulsion in Form sehr feiner, kolloidaler Flöckchen ab, die nur sehr schwer filtrierbar sind. Durch mehrfache Behandlung mit reiner Kieselgur gelingt es, daraus wasser-klare Lösungen der Substanz zu erhalten. Durch sehr langes Schütteln der festen Substanz mit kaltem Wasser und Klären durch Kieselgur ergeben sich ebenfalls kaltgesättigte wäßrige Lösungen, die bei 20° in 100 ccm 0.63 g der ursprünglichen trocknen Verbindung enthalten. In kochendem Wasser bis zur Sättigung gelöst, bildet die Tetrasäure a etwa 3.15-proz. Lösungen. In allen anderen üblichen Lösungsmitteln ist sie sonst unlöslich.

Die Substanz zeigt deutlich den Charakter einer Säure etwa von der Stärke der Milchsäure. Ihre wäßrigen Lösungen färben Lackmus rot und blauen Kongo. In 0.02-n. Lösung ist ihr  $p_H = 2.9$ . Die feste Verbindung ist direkt mit Alkalilauge gegen Phenol-phthalein titrierbar. Sie löst sich schon in der Kälte leicht in  $n/_{10}$ -Lauge mit anfangs gelber Farbe, die dann langsam nach einiger Zeit verschwindet.

Von verschiedenen Präparaten verbrauchte 1 g trockne Substanz gegen Phenol-phthalein direkt bis zur Neutralisation 53.2, 52.9, 52.7, 54.0, 52.6, 54.3, 53.5, 52.6 ccm  $n/_{10}$ -NaOH. Wurden nunmehr die einzelnen Lösungen mit überschüssiger  $n/_{10}$ -Lauge 5—6 Stdn. in der Kälte stehen gelassen und dann der Überschuß von Lauge mit  $n/_{10}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zurücktitriert, so stellte sich der Gesamtverbrauch an Alkali, auf 1 g Substanz berechnet, bei den einzelnen Versuchen auf 56.6, 56.2, 56.3, 57.0, 56.7, 56.4, 56.9, 56.1 ccm  $n/_{10}$ -NaOH. Für 1 g Tetra-galakturonsäure von der Formel C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>24</sub> resp. C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>18</sub>(COOH)<sub>4</sub> und für 4 freie Carboxyle würde sich ein Verbrauch von 56.8 ccm  $n/_{10}$ -NaOH berechnen.

Es scheint also, daß die Verbindung auch in reinster Form stets eine kleine Menge von Lacton oder Anhydrid einschließt, die erst durch überschüssige Lauge gespalten oder verseift wird und sich vielleicht erst bei der Trocknung in der Hitze gebildet hat. Stöchiometrisch ist jedenfalls diese Menge des zwischen einzelnen Carboxylen ausgetretenen Wassers, die etwa  $1/4$ — $1/2$  Mol. H<sub>2</sub>O entsprechen würde, kaum faßbar und hat infolge der Größe des Moleküls der Verbindung auch auf die Genauigkeit der Elementaranalysen und anderer Bestimmungen keinen Einfluß.

Das Molekulargewicht der Tetra-galakturonsäure a wurde nach der kryoskopischen Methode mit 0.2—0.4-proz. Lösungen der jedesmal bei 78° im Vakuum bis zur Konstanz getrockneten Substanz bestimmt, die aus verschiedenem Ausgangsmaterial herstammte. Höherkonzentrierte Lösungen waren hierbei nicht anwendbar, da sie sich beim starken Abkühlen trübten und gelöste Substanz abschieden.

$c = 0.34, \Delta 0.0095$ . —  $c = 0.36, \Delta 0.009$ . —  $c = 0.32, \Delta 0.0095$ . —  $c = 0.35, \Delta 0.010$ . —  $c = 0.37, \Delta 0.010$ . —  $c = 0.35, \Delta 0.010$ . —  $c = 0.20, \Delta 0.006$ . — Die Depressionen blieben bei mehrtägiger Aufbewahrung der einzelnen Lösungen stets konstant.

C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>24</sub>. Mol.-Gew. Ber. 704. Gef. Mol.-Gew. 665, 743, 626, 650, 687, 650, 619.

Hr. Prof. Dr. Kurt Hess (Berlin-Dahlem) hatte die große Freundlichkeit, das Molekulargewicht eines unserer Präparate von Tetra-galakturonsäure a in seiner bekannten Vakuum-Apparatur<sup>19)</sup> zu messen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle bestens danken. Er fand bei drei verschiedenen Messungen, die bis zu 70 Stdn. nach dem Auflösen beobachtet wurden, in guter Übereinstimmung mit uns die Werte 636, 630 und 655.

Zur Bestimmung der spezif. Drehung der Tetra-galakturonsäure a wurde die getrocknete Substanz direkt in wäßriger Lösung, dann in einer mit Natronlauge partiell neutralisierten, schwach sauren Lösung und schließlich in schwach alkalischer Lösung untersucht.

0.0651 g Sbst. (an der Luft bei 110° getrocknet) wurde in 10 ccm H<sub>2</sub>O auf dem Wasserbade zu wasserklarer Lösung gelöst und nach dem Abkühlen auf 20° das verdunstete Wasser wieder aufgefüllt. Die sofort untersuchte Lösung ( $c = 0.65$ ) zeigte im 2-dm-Rohr  $\alpha_D^{20} = +3.61^\circ$ , folglich  $[\alpha]_D^{20} = +277.7^\circ$ . Die Lösung trübte sich nach mehrstündigem Stehen stark milchig.

0.2694 g Sbst. (an der Luft 4 Stdn. bei 110° getrocknet) wurden in 10 ccm  $n/_{10}$ -NaOH gelöst. Nach anfänglicher starker Gelbfärbung resultierte nach vollständigem Lösen eine klare, farblose, schwach saure Lösung, die polarisiert wurde (zur genauen Neutrlisation wären 15.4 ccm  $n/_{10}$ -NaOH erforderlich gewesen);  $c = 2.694, l = 2: \alpha_D^{20} = +14.85^\circ$ , demnach  $[\alpha]_D^{20} = +275.6^\circ$ .

<sup>19)</sup> A. 448, 101 [1926], 455, 93 [1927].

0.2700 g Subst. (im Vakuum über  $P_2O_5$  bei  $78^\circ$  im ganzen 5 Stdn. getrocknet) in 10 ccm  $n/_{10}$ -NaOH gelöst (statt der zur vollständigen Neutralisation berechneten 15.3 ccm). Nach vorübergehender Gelbfärbung farblose, schwach saure Lösung;  $c = 2.70$ ,  $l = 2$ :  $\alpha_D^{20} = +14.85^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +275.0^\circ$ .

0.1334 g Subst. (im Vakuum über  $P_2O_5$  5 Stdn. bei  $78^\circ$  getrocknet), in 10 ccm  $n/_{10}$ -NaOH gelöst (zur totalen Neutralisation waren nur erforderlich 7.6 ccm). Schwach alkalische, intensiv gelb gefärbte, klare Lösung, die erst nach Stehen über Nacht farblos wird.

Sofort nach dem Lösen polarisiert;  $c = 1.334$ ,  $l = 2$ :  $\alpha_D^{20} = +7.32^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +274.4^\circ$ .

In Wasser zeigte die Substanz innerhalb der Konzentrationen von 0.65–0.2 % übereinstimmende Drehwerte.

Heißgesättigte, wäßrige Lösungen der Tetra-galakturonsäure a bilden beim Abkühlen zumeist übersättigte Lösungen, aus denen sich die Substanz emulsions-artig in sehr fein verteilter, unfiltrierbarer Form langsam abscheidet. Auf Zusatz von wenig Salzsäure zu den wäßrigen Lösungen entsteht zunächst ebenfalls eine weiße, undurchsichtige, kolloidale Trübung, aus der sich aber, besonders nach Zufügung von mehr Salzsäure, die Substanz sehr bald in Gestalt von farblosen, sich gut absetzenden und leicht filtrierbaren Flocken vollständig niederschlägt. Andere Mineralsäuren, auch Phosphorsäure, bewirken eine ähnliche Fällung. Auf Zusatz von Essigsäure bleiben die wäßrigen Lösungen dagegen klar. Die Abscheidung der Substanz unter diesen Umständen ist wesentlich bedingt durch die Wasserstoff-Ionen-Konzentration der Lösungen. Nach unseren Versuchen liegt der Ausflockungspunkt der Tetrasäure a etwa bei  $p_H = 1.4$ . Mononatriumphosphat wirkt noch ausflockend, Dinatriumphosphat dagegen nicht. Mit Kochsalz tritt in den wäßrigen Lösungen der Substanz, wohl infolge eines Aussalzungs-Vorganges, ebenfalls Flocken-Abscheidung ein.

In verdünnter Natron- und Kalilauge, sowie in Ammoniak löst sich die Tetrasäure a leicht in Form der entsprechenden wasser-löslichen Salze. Aus diesen Lösungen wird durch Salzsäure nicht mehr die ursprüngliche Verbindung, sondern die Tetra-galakturonsäure c gefällt, die sich entsprechend der Formel  $C_{24}H_{32}O_{24}, H_2O$  von der a-Säure durch einen Mehrgehalt von 1 Mol.  $H_2O$  unterscheidet, sich sonst aber dieser sehr ähnlich verhält. Versetzt man wäßrige Lösungen der Tetrasäure a mit überschüssiger Natronlauge, so färben sie sich sofort intensiv citronen- bis orange-gelb, bleiben aber zunächst klar. Nach einigen Sekunden tritt dann plötzlich eine Trübung ein, die schnell durch die ganze Flüssigkeit fortschreitet, und es scheidet sich schließlich das in Natronlauge schwerlösliche Natriumsalz der Säure als feinkörniger Niederschlag ab, während die gelbe Farbe langsam blasser wird und nach einiger Zeit ganz verschwindet. Diese für die Tetra-galakturonsäure a recht charakteristische Reaktion kann noch dadurch erweitert werden, daß beim Ansäuern der zuletzt erhaltenen, durch den Niederschlag stark getrüben, alkalischen Lösungen mit starker Salzsäure die typischen weißen Flocken der in Freiheit gesetzten c-Säure ungelöst bleiben. Beim Übergießen der festen Tetrasäure a mit starker Natronlauge färben sich die Säure-Partikel ebenfalls sofort intensiv gelb, ebenso wie die darüber entstehende Lösung, und es treten dann dieselben, oben beschriebenen Erscheinungen ein.

Auf Zusatz von Kalk- oder Barytwasser zu den kalt übersättigten, wäßrigen Lösungen der Tetrasäure a fallen die unlöslichen Calcium- und Bariumsalze der Säure aus in Form von farblosen, glasklaren, steifen Gallerten, die äußerlich an die Konsistenz der

Obst-Gelees erinnern. Im Gegensatz zur Pektinsäure gibt die in Wasser gelöste Tetra-galakturonsäure a auch mit Lösungen von Calcium-, Strontium- und Bariumchlorid farblose, gallert-artige, flockige Niederschläge, während Magnesiumsulfat ebenfalls nicht fällend wirkt. Wasser-unlöslich sind ferner die Zink-, Aluminium- und Manganosalze der Tetrasäure a, die sich beim Vermischen der betreffenden Lösungen als weiße flockige Niederschläge ausscheiden. Als schleimig-flockiges Gel fällt das gelbliche Eisensalz, das grünliche Nickelsalz, das hellblaue Kupfersalz und das farblose Zinnsalz. Mit Bleizucker und Bleiessig entstehen dicke, durchsichtige Gallerten, mit Uranylacetat hellgelbe Schleimabscheidungen. Eisensol erzeugt eine starke Kolloidfällung. Dagegen geben Sublimat- und Gerbsäure-Lösungen keinen Niederschlag.

Versetzt man wäßrige Lösungen der reinen Tetrasäure a mit viel Alkohol, so bleiben sie vollkommen klar, und es bildet sich keine Fällung. Wird aber ein Elektrolyt, etwa in Form weniger Tropfen Salzsäure oder von Kochsalz-Lösung, hinzugefügt, so verwandelt sich die ganze Flüssigkeit sofort in eine wasserklare, sehr feste Gallerte.

Ammoniakalische Silberlösung wird von neutralisierten wäßrigen Lösungen der Tetrasäure a in der Kälte nicht verändert. Bei Wasserbad-Wärme tritt bald schwache Reduktion ein unter Ausscheidung von dunkelgrau gefärbtem Silber. Fehlingsche Lösung wird kochend nur in Spuren reduziert. Auf 1 g der neutralisierten Tetrasäure a berechnet, werden etwa 5 ccm der üblichen Fehlingschen Lösung vollständig reduziert.

Die Tetra-galakturonsäure a gibt nach Kochen mit verd. Salzsäure sehr stark die Pentosen-Reaktionen mit Orcin, Resorcin und Phloroglucin und die Naphthoresorcin-Reaktion auf Uronsäuren.

### Abspaltung von Furfurol aus Tetra-galakturonsäure a.

Angewandt wurde ein durch 2-maliges Umfällen gereinigtes und bei 78° im Vakuum vollständig getrocknetes, schneeweißes Präparat.

Nach Tollens mit Salzsäure destilliert, ergaben 0.4756, 0.2736, 0.3020 g Sbst. an Furfurol-Phloroglucid: 0.2019, 0.1147, 0.1289 g.

Da nach unseren, weiter unten ausgeführten Untersuchungen 1 Tl. Furfurol-Phloroglucid 2.64 Tln. reiner Galakturonsäure, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>, entspricht, so berechnen sich aus den gefundenen Analysenzahlen die folgenden Werte, die mit der Theorie annähernd übereinstimmen.

C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> O <sub>24</sub> .	Ber. Galakturonsäure C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub>	110.2.
	Gef. „ „	112.1, 110.7, 112.7.

### Abspaltung von Kohlendioxyd aus Tetra-galakturonsäure a.

Nach der Methode von Tollens-Lefèvre wurde die reine, trockne Substanz 8—10 Stdn. mit 12-proz. Salzsäure erhitzt und das abgespaltene CO<sub>2</sub> aufgefangen und gewogen.

0.4350 g Sbst. (bei 110° an der Luft getrocknet): 0.1072 g CO<sub>2</sub>. — 0.4729 g Sbst. (bei 78° im Vakuum getrocknet): 0.1176 g CO<sub>2</sub>. — 0.3800 g Sbst. (ebenso getrocknet): 0.0947 g CO<sub>2</sub>.

C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> O <sub>24</sub> .	Ber. CO <sub>2</sub> 25.00,	entspr. Galakturonsäure C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub>	110.2.
	Gef. „ 24.64, 24.87, 24.92,	„ „ „	108.7, 109.6,
			109.9.

### Einwirkung von hochkonzentrierter Salzsäure auf Tetra-galakturonsäure a.

Es wurde nach dem Vorbilde von Willstätter und Zechmeister<sup>20)</sup> versucht, ob sich die Tetrasäure a analog der Cellulose mittels Salzsäure von 40—41% HCl hydrolysieren und lösen läßt.

<sup>20)</sup> B. 46, 2401 [1913].

0.25 g reine trockne Tetra-galakturonsäure a wurde in 5 ccm konz. Salzsäure suspendiert und in die eisgekühlte Mischung 1 Stde. lang trocknes HCl-Gas eingeleitet. Eine merkliche Auflösung der Substanz war nicht zu beobachten. Die schließlich mit 20 ccm Wasser verdünnte Suspension ergab ein klares, schwach gelbliches Filtrat, das im 2-dm-Rohr  $+0.52^{\circ}$  drehte.

Hydrolyse und Oxydation der Tetra-galakturonsäure a mittels Broms zu Schleimsäure und Oxalsäure.

2.0665 g reine Tetrasäure a (bei  $78^{\circ}$  im Vakuum getrocknet) wurden zusammen mit 5 ccm Brom in 300 ccm 5-proz. Salzsäure suspendiert und das Gemisch in einem Rundkolben mit aufgesetztem, eingeschlifftem Schlangen-Rückflußkühler auf dem Wasserbade auf etwa  $75^{\circ}$  erhitzt. Die Substanz ging nur sehr langsam in Lösung. Nach etwa 80-stdg. Erhitzen war sie vollkommen gelöst, und es war dann in der vom Brom befreiten Lösung im 2-dm-Rohr keine Drehung mehr zu beobachten. Aus der Flüssigkeit wurde nunmehr das überschüssige Brom durch einen Luftstrom vertrieben und die erhaltene wasser-klare Lösung im Vakuum auf ein kleines Volumen eingengt. Die daraus bei längerer kühler Aufbewahrung abgetrennten Krystalle von Schleimsäure wurden schließlich abgesaugt, mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und bei  $110^{\circ}$  getrocknet. Nach nochmaligem Eindampfen und Aufarbeiten des Filtrats ergaben sich im ganzen 1.49 g reine Schleimsäure vom Schmp.  $213^{\circ}$ , d. h.  $72.10\%$  vom Gewicht der Tetrasäure a oder  $60.43\%$  der theoretisch berechneten Ausbeute.

0.3302 g der erhaltenen trocknen Schleimsäure verbrauchten zur Neutralisation gegen Phenol-phthalein 30.9 ccm  $n_{10}$ -NaOH, während die Theorie  $31.4$  ccm erfordert.

Die gesammelten Filtrate der Schleimsäure wurden zur Entfernung der Hauptmenge der Mineralsäure mehrmals unter Zusatz von Wasser verdampft, dann mit Ammoniak neutralisiert, mit Essigsäure angesäuert und mit Calciumchlorid-Lösung versetzt. Der abfiltrierte, gut ausgewaschene Niederschlag lieferte nach dem Trocknen 0.72 g Calciumoxalat, entspr. 0.51 g Oxalsäure, oder  $24.50\%$  Oxalsäure, auf das Gewicht der angewandten Tetrasäure a berechnet.

Um zu ermitteln, wieviel Schleimsäure durch die Brom-Oxydation unter den oben angegebenen Bedingungen angegriffen wird und aus der Lösung verschwindet, wurden parallel 2.40 g trockne reine Schleimsäure in dem gleichen Rundkolben unter Rückfluß mit 5 ccm Brom, in 300 ccm 5-proz. Salzsäure suspendiert, auf dem Wasserbade etwa 80 Stdn. lang bei  $75^{\circ}$  erhitzt. Nach Vertreiben des überschüssigen Broms, Einengen der Lösung und vollständiger Aufarbeitung der Filtrate wurden im ganzen nur 1.43 g Schleimsäure, d. h.  $59.6\%$  der ursprünglich angewandten Substanz, zurückgewonnen. Aus den letzten Filtraten ließ sich noch 0.40 g Calciumsalz der Oxalsäure abscheiden, die sich durch Oxydation aus der Schleimsäure gebildet hatte.

Abbau der Tetra-galakturonsäure a durch Erhitzen mit Natronlauge.

Beim Erwärmen von Tetra-galakturonsäure a mit verd. Natronlauge findet schon in einigen Stunden unter starkem Mehrverbrauch von Alkali

ein vollständiger Abbau der Verbindung zu optisch inaktiven, nicht reduzierenden Produkten statt.

1.) 1 g reine Tetra-galakturonsäure a wurde in einem Rundkolben mit 100 ccm 2-proz. Natronlauge versetzt. Die anfangs entstehende, stark gelb gefärbte Lösung trübte sich schnell unter Ausscheidung des in Lauge schwerlöslichen Natriumsalzes der Säure. Die sich nach einigem Stehen wieder entfärbende Mischung wurde auf dem Wasserbade unter Rückfluß erwärmt. Nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen war ein großer Teil des Natriumsalzes in Lösung gegangen, während sich die Lösung braun gefärbt hatte. Die Braunfärbung der Flüssigkeit nahm mit der Zeit stark zu. Es wurden wiederholt Proben der Lösung entnommen und auf Drehung und ihre Fällbarkeit mit Salzsäure untersucht.

Zeitdauer des Erhitzens	$\alpha_D(l = 0.5)$	mit 10-proz. Salzsäure versetzt
0h	+1.35° (ber.)	starker Niederschlag
1h	+0.31°	opake Trübung
2h	+0.17°	klare Lösung
3h	+0.07°	„ „
7h	+0°	„ „

Die schließlich erhaltene trübe Lösung war tief dunkelbraun gefärbt und reduzierte auch kochend Fehlingsche Lösung nicht mehr. Die mit einigen Tropfen konz. Salzsäure angesäuerte, in der Farbe aufgehellte Flüssigkeit zeigte nach dem Filtrieren im 2-dm-Rohr eine Drehung von +0.17°, woraus sich  $[\alpha]_D = +8.5^\circ$  berechnete. Nach 1-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade unter Rückfluß schieden sich aus der sauren Lösung schwarzbraune, humin-artige Flocken ab, von denen abfiltriert wurde. Das Filtrat zeigte wiederum dieselbe Drehung und gab, nach dem Neutralisieren mit Fehlingscher Lösung gekocht, ebenfalls keine Reduktion.

2.) 0.9173 g reine trockene Tetra-galakturonsäure a wurden, wie in dem vorigen Versuch, in 100 ccm einer etwa 2-proz. Natronlauge im Kolben auf dem Wasserbade bei 80° 7 Stdn. rückfließend erhitzt, wobei durch Aufsetzen eines Natronkalk-Rohres auf den Rückflußkühler der Zutritt von Kohlendioxyd aus der Luft verhindert war. Die Gesamtmenge der angewandten Natronlauge entsprach genau 460 ccm  $n_{10}$ -NaOH. Da 0.9173 g Tetrasäure a zur vollständigen Neutralisation 52.1 ccm  $n_{10}$ -NaOH verbrauchen, war also zu Beginn des Versuches ein Überschuß von Natronlauge entspr. 407.9 ccm  $n_{10}$ -NaOH vorhanden.

Nach dem Erhitzen wurde die abgekühlte, dunkelgefärbte, alkalische Flüssigkeit mit 40 ccm  $n_{10}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt und nach Verdünnen der Lösung mit Wasser der Überschuß an Schwefelsäure mit  $n_{10}$ -Natronlauge gegen Phenol-phthalein zurücktitriert. Im ganzen waren danach 330 ccm  $n_{10}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zur Rücktitration erforderlich, so daß für die angewandte Substanzmenge ein Gesamtalkaliverbrauch von 77.9 ccm  $n_{10}$ -NaOH oder für 1 g neutralisierter Tetra-galakturonsäure a von 84.9 ccm  $n_{10}$ -NaOH festgestellt wurde, während 1 g Säure direkt 56.8 ccm  $n_{10}$ -NaOH vollständig neutralisiert.

#### Natriumsalz der Tetra-galakturonsäure a.

Das durch Neutralisation mit Natronlauge darzustellende, mit Alkohol fällbare Natriumsalz der Tetra-galakturonsäure a hat die Zusammen-

setzung  $C_{20}H_{28}O_{16}(CO_2Na)_4 \cdot H_2O$  und ist mit dem Natriumsalz der Tetra-galakturonsäure c identisch.

2 g reine, vollständig getrocknete Tetra-galakturonsäure a wurden in 120 ccm  $n/_{10}$ -NaOH gelöst und die klare, schwach alkalische Lösung nach Stehen über Nacht in die 5-fache Menge Alkohol tropfenweise unter starkem Rühren eingetragen. Es fiel ein farbloser, gallert-artiger Niederschlag aus, der abfiltriert, wiederholt in frischem Alkohol suspendiert und, nachdem er zu einer körnigen Masse geschrumpft war, schließlich abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und luft-trocken zu einem weißen, lockeren, amorphen Pulver verrieben wurde. Nach dem vorläufigen Trocknen bei  $105^{\circ}$  wurden auf diese Weise 2.2 g Natriumsalz der Tetra-galakturonsäure a gewonnen.

Zur Analyse wurde das Salz noch 5 Stdn. bei  $78^{\circ}$  im Vakuum über  $P_2O_5$  getrocknet. Das so behandelte Salz gab bei weiterem Erhitzen im Vakuum auf  $100^{\circ}$  kein Wasser mehr ab.

0.3513 g Subst. (bei  $78^{\circ}$  im Vakuum getrocknet): 0.1217 g  $Na_2SO_4$ . — 0.8322 g Subst. (bei  $100^{\circ}$  im Vakuum getrocknet): 0.2858 g  $Na_2SO_4$ . — 0.6619 g Subst. (ebenso getrocknet): 0.2318 g  $Na_2SO_4$ .

$C_{24}H_{28}O_{24}Na_4 \cdot H_2O$ . Ber. Na 11.36. Gef. Na 11.23, 11.14, 11.35.

Das Salz löst sich nach dem Aufquellen in Wasser leicht schon in der Kälte zu einer klaren, farblosen Lösung, die neutral reagiert.

0.1867 g Subst., in 10 ccm  $H_2O$  gelöst;  $l = 2$ :  $\alpha_D^{20} = +9.16^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +245.3^{\circ}$ .

0.2396 g Subst., in 10 ccm  $H_2O$  gelöst;  $c = 2.396$ :  $\Delta = 0.125^{\circ}$ .

$C_{24}H_{28}O_{24}Na_4 \cdot H_2O$ . Ber. Mol.-Gew. 810. Gef. Scheinbares Mol.-Gew. 356.

Da das Salz in wäßriger Lösung weitgehend (bis zu über 70 %) dissoziiert ist, wurde das Molekulargewicht nach der kryoskopischen Methode entsprechend um mehr als die Hälfte zu niedrig gefunden.

Mit 12-proz. Salzsäure nach Tollens-Lefèvre erhitzt, spalteten 0.2934 g des trocknen Salzes 0.0650 g  $CO_2$  ab.

$C_{24}H_{28}O_{24}Na_4 \cdot H_2O$ . Ber.  $CO_2$  21.73. Gef.  $CO_2$  22.15.

### Tetra-galakturonsäure c

(= Tetrasäure c, Mono-hydrato-tetra-anhydro-tetra-galakturonsäure)<sup>21)</sup>.

Die Tetra-galakturonsäure c von der Formel  $C_{24}H_{32}O_{24} \cdot H_2O$ , die gewissermaßen ein Monohydrat der Tetra-galakturonsäure a und ihr chemisch sehr ähnlich ist, wird analog wie diese durch Salzsäure-Spaltung von höherdrehender Pektinsäure erhalten, die zuvor durch längere Berührung mit Salzsäure in der Kälte eine Art Hydratisierung erfahren hat. Einfacher gewinnt man sie durch Umwandlung der Tetra-galakturonsäure a selbst, indem man diese in einem Überschuß von Natronlauge oder Ammoniak löst und aus diesen Lösungen mit Salzsäure fällt. Auch die aus dem Natriumsalz der Tetra-galakturonsäure a regenerierte Säure ist stets die Tetra-galakturonsäure c.

<sup>21)</sup> Die vorläufige Buchstaben-Bezeichnung der drei Tetra-galakturonsäuren erfolgte nach der historischen Reihenfolge ihrer Auffindung. Da die Tetrasäure c der Tetrasäure a chemisch sehr nahe steht, sei sie hier zuerst vor der Tetrasäure b besprochen.

## Darstellung aus Pektinsäure.

10 g der oben unter 3.) erhaltenen Pektinsäure von  $[\alpha]_D^{20} = +175.8^{\circ}$  wurden in 300 ccm 2-proz. Salzsäure gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade 8 Stdn. erhitzt. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde genau, wie früher bei der Tetrasäure a beschrieben ist, mit Salzsäure, Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, aus wäßriger Lösung mit Salzsäure nochmals umgefällt und ebenso behandelt. Nach dem Trocknen bei  $110^{\circ}$  wurden auf diese Weise 2.0 g reine Tetra-galakturonsäure c in Form eines asche-freien, schnee-weißen, amorphen Pulvers gewonnen.

Für die Analysen wurde die Verbindung, die an der Luft ganz so wie die Tetrasäure a etwa 12—15 % Wasser anzieht, jedesmal 5—6 Stdn. bei  $78^{\circ}$  im Vakuum über  $P_2O_5$  bis zur Konstanz völlig getrocknet. Die so vorbehandelte Substanz verlor bei  $100^{\circ}$  im Vakuum kein Wasser mehr.

0.1250 g Sbst.: 0.1841 g  $CO_2$ , 0.0527 g  $H_2O$ . — 0.1513 g Sbst.: 0.2217 g  $CO_2$ , 0.0626 g  $H_2O$ .

$C_{24}H_{34}O_{25}$ . Ber. C 39.89, H 4.71. Gef. C 40.17, 39.96, H 4.72, 4.63.

Zur Molekelgewichts-Bestimmung nach der Gefrierpunkts-Methode wurde eine durch Schütteln bei Zimmer-Temperatur hergestellte, kaltgesättigte, wäßrige Lösung der Substanz verwendet;  $c = 0.352$ ;  $\Delta = 0.010^{\circ}$ .

$C_{24}H_{34}O_{25}$ . Ber. Mol.-Gew. 722. Gef. Mol.-Gew. 654.

Zur Bestimmung der spezif. Drehung wurden 0.2309 g trockne Substanz in 10.0 ccm  $n_{10}$ -NaOH gelöst. Die nur vorübergehend schwach gelbliche, sich schnell entfärbende Lösung zeigte für  $l = 2$  und  $c = 2.309$ :  $\alpha_D^{20} = +13.18^{\circ}$ , folglich  $[\alpha]_D^{20} = +285.5^{\circ}$ .

Mit  $n_{10}$ -Natronlauge titriert, zeigte 1.0 g Substanz gegen Phenol-phthalein direkt einen Verbrauch von 55.3 ccm  $n_{10}$ -NaOH, während sich für 1 g  $C_{20}H_{28}O_{16}(CO_2H)_4$ ,  $H_2O$  und für 4 freie Carboxyle 55.4 ccm  $n_{10}$ -NaOH berechnen.

Der gewöhnlich bei der a-Säure gefundene, geringe Gehalt von Lacton oder Anhydrid war bei der c-Säure meist nicht zu beobachten.

Nach Tollens-Lefèvre gaben 0.2735 g Substanz, mit Salzsäure erhitzt, eine Kohlendioxyd-Abspaltung von 0.0675 g  $CO_2$ .

$C_{24}H_{34}O_{25}$ . Ber.  $CO_2$  24.38. Gef.  $CO_2$  24.68.

## Darstellung aus Tetra-galakturonsäure a.

1.) 8.0 g reine trockne Tetra-galakturonsäure a wurden in einer Lösung von 2.0 g Natriumhydroxyd (zur Neutralisation berechnet 1.82 g NaOH) in 100 ccm Wasser gelöst. Nach Stehen über Nacht wurde die anfänglich stark gelbe, dann farblose, klare, noch deutlich alkalische Flüssigkeit mit überschüssiger konz. Salzsäure versetzt und der abgeschiedene, farblose, schleimig-flockige Niederschlag in üblicher Weise mit Salzsäure, Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute 6.5 g Tetra-galakturonsäure c in Form eines schneeweißen, asche-freien Pulvers.

Zur Analyse wurde die Substanz wieder bei  $78^{\circ}$  im Vakuum über  $P_2O_5$  getrocknet.

0.1394 g Sbst.: 0.2035 g  $CO_2$ , 0.0590 g  $H_2O$ . — 0.1522 g Sbst.: 0.2227 g  $CO_2$ , 0.0640 g  $H_2O$ . — 0.1628 g Sbst.: 0.2370 g  $CO_2$ , 0.0671 g  $H_2O$ .

$C_{24}H_{34}O_{25}$ . Ber. C 39.89, H 4.71. Gef. C 39.81, 39.91, 39.70, H 4.73, 4.70, 4.61.

Die spezif. Drehung der Substanz wurde in schwach saurer und schwach alkalischer Lösung bestimmt.

0.2021 g Sbst., in 10.0 ccm  $n_{10}$ -NaOH gelöst;  $c = 2.021$ ,  $l = 2$ :  $\alpha_D^{20} = +11.52^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +285.0^{\circ}$ .

0.1534 g Sbst., in 10.0 ccm  $n_{10}$ -NaOH gelöst;  $c = 1.534$ ,  $l = 2$ :  $\alpha_D^{20} = +8.71^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +283.9^{\circ}$ .

1 g Sbst. verbrauchte zur Neutralisation gegen Phenol-phthalein 55.7 ccm  $n_{10}$ -NaOH. Ber. 55.4 ccm.

Kohlendioxyd-Abspaltung mit Salzsäure. c.4490 g Sbst.: 0.1072 g  $\text{CO}_2$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_{25}$ . Ber.  $\text{CO}_2$  2.438. Gef.  $\text{CO}_2$  23.9.

2.) 0.5 g Tetra-galakturonsäure a ergab, mit überschüssigem Ammoniak behandelt, eine zunächst intensiv gelbe, dann farblose Lösung, aus der nach 3-stdg. Stehen auf Zusatz eines Überschusses von Salzsäure ein farbloser, schleimig-flockiger Niederschlag ausfiel. In der üblichen Weise filtriert, gewaschen und getrocknet, lieferte er 0.4 g weiße, asche- und stickstoff-freie Tetra-galakturonsäure c.

0.1518 g Sbst.: 0.2235 g  $\text{CO}_2$ , 0.0641 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_{25}$ . Ber. C 39.89, H 4.71. Gef. C 40.15, H 4.72.

3.) 1.0 g reines trocknes Natriumsalz der Tetra-galakturonsäure a wurde in 60 ccm Wasser gelöst und die klare, farblose Lösung mit Salzsäure im Überschuß versetzt. Der ausfallende schleimige Niederschlag ergab nach gründlichem Auswaschen und Trocknen ein weißes, lockeres Pulver. Ausbeute 0.64 g Tetra-galakturonsäure c.

0.1364 g Sbst.: 0.2000 g  $\text{CO}_2$ , 0.0591 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.0005 g Asche (= 0.37%).

$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_{25}$ . Ber. C 39.89, H 4.71. Gef. C 40.14, H 4.86 (auf asche-freie Sbst. ber.).

0.2981 g trockne Substanz, in 10.0 ccm  $n_{10}$ -NaOH gelöst; c = 2.981, l = 2:  $\alpha_D^{20} = +16.80^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +281.7^\circ$ .

Die Tetra-galakturonsäure c besitzt im wesentlichen dieselben chemischen Eigenschaften und gibt dieselben Reaktionen wie die Tetra-galakturonsäure a, unterscheidet sich aber von dieser in ihrem physikalischen Verhalten, besonders in ihrem Kolloid-Charakter, in mancher Hinsicht recht merkbar. Eine bei  $20^\circ$  gesättigte wäßrige Lösung der c-Säure ist 0.35-proz., also nur halb so konzentriert wie die der a-Säure. In kochendem Wasser löst sich die Tetrasäure c nur bis zu einer 0.87-proz. Lösung, besitzt also in Wasser von  $100^\circ$  nur etwa den vierten Teil der Löslichkeit der a-Säure. Ihr Ausflockungspunkt liegt etwa bei  $p_H = 2.3$ , sie ist also aus ihren wäßrigen Lösungen schon durch geringeren Säure-Zusatz ausfällbar als die a-Säure. Sie scheidet sich dabei nicht wie die a-Säure in schnell sich zusammenballenden Flocken ab, sondern zumeist in Form von trüben, durchscheinenden, schleim-artigen Gallerten, die nur langsam sich absetzen und bei der Filtration und Reinigung der Substanz häufig große Schwierigkeiten bieten, besonders wenn noch andere verunreinigende Fremdkörper zugegen sind. Im übrigen geben die Lösungen der Tetrasäure c dieselben Fällungsreaktionen wie die der a-Säure mit Lösungen von Erdalkalihydroxyden und -salzen, sowie mit andern Metallsalzen. Aber auch hier zeigt sich, daß die ausfallenden Metallgele von mehr schleimig-flockiger Konsistenz sind. Die heiß bereiteten wäßrigen Lösungen der c-Säure zeigen die gleichen Übersättigungs-Erscheinungen wie die der a-Säure, durch Alkohol fällt daraus die Verbindung als Gallerte ebenfalls nur bei Gegenwart eines Elektrolyten.

Ammoniakalische Silber-Lösung wird heiß nur schwach reduziert unter Abscheidung von grauem kolloidalen Silber. Fehlingsche Lösung reduziert die Tetrasäure c ebenso wie die a-Säure nur in Spuren, genau wie bei der a-Säure werden von 1 g neutralisierter Substanz nur 5 ccm Fehlingsche Lösung heiß entkupfert.

Die Wasserstoff-Ionen-Konzentration der c-Säure wurde in 0.02-n. Lösung zu  $p_H = 2.85$  gefunden, d. h. gleich der der a-Säure.

Sehr charakteristisch unterscheidet sich dagegen die Tetrasäure c von der a-Säure in ihrem Verhalten zu Natronlauge. Gibt man zu wäßrigen Lösungen der reinen c-Säure überschüssige Natronlauge, so tritt nur eine schwache Gelbfärbung auf, die sehr schnell, meist spätestens in 1 Min., vollkommen verschwindet, worauf dann eine Trübung der farblosen Lösung und Ausscheidung des Natriumsalzes stattfindet.

#### Natriumsalz der Tetra-galakturonsäure c.

Das Natriumsalz der c-Säure ist ebenso wie das der a-Säure herstellbar und erweist sich mit diesem identisch. Es entspricht in seiner Zusammensetzung derselben Formel  $C_{24}H_{28}O_{24}Na_4, H_2O$ . 0.75 g reine Tetra-galakturonsäure c wurde in überschüssiger  $n/_{10}$ -Natronlauge gelöst und aus der Lösung nach Stehen über Nacht das Salz gefällt. Gewaschen und getrocknet, ergaben sich 0.8 g Natriumsalz der Tetra-galakturonsäure c.

0.4028 g Sbst. (bei 78° im Vakuum über  $P_2O_5$  getrocknet): 0.117 g  $Na_2SO_4$ .

$C_{24}H_{28}O_{24}Na_4, H_2O$ . Ber. Na 11.36. Gef. Na 11.41.

0.5000 g Sbst., in 50 ccm Wasser gelöst;  $c = 1, l = 2: \alpha_D^{20} = +4.93^\circ, [\alpha]_D^{20} = +246.4^\circ$ .

#### Tetra-galakturonsäure b

(= Tetrasäure b, Tri-anhydro-tetra-galakturonsäure-mono-lacton).

Die Tetra-galakturonsäure b von der Formel  $C_{24}H_{32}O_{24}$  oder  $C_{20}H_{29}O_{16}(\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ | \\ \text{O} \end{smallmatrix})(COOH)_3$ , die drei freie Carboxyle und ein Carboxyl in Lacton-Form aufweist, ist durch ihre leichte Löslichkeit in Wasser und Salzsäure, ihre Drehung und andere Eigenschaften von den Tetra-galakturonsäuren a und c wesentlich unterschieden. Die Tetra-galakturonsäure b entsteht regelmäßig bei der Salzsäure-Spaltung des Hydrato-Pektins und der Pektinsäure neben der a- oder c-Säure in wechselnden Mengen und läßt sich nach Abscheidung dieser Verbindungen aus den salzsauren Mutterlaugen durch Alkohol niederschlagen. Das zuerst erhaltene Produkt ist durch Asche und andere mitgerissene Fremdkörper noch stark verunreinigt. Die vollständige Reinigung der sich aus ihren Lösungen in schleimigen Flocken abscheidenden Verbindung von hartnäckig anhaftenden Beimengungen gelingt nur schwer durch mehrfache Umfällung und gestaltet sich sehr verlustreich.

Leichter und in besseren Ausbeuten gewinnt man die Tetra-galakturonsäure b in reiner Form durch Umwandlung der Tetrasäure a oder c, indem man diese längere Zeit mit Wasser oder verd. Säuren kocht, ein Prozeß, der durch Erhitzen unter Druck wesentlich zu beschleunigen ist.

#### Darstellung aus Hydrato-Pektin.

Aus 100 g Hydrato-Pektin hatten sich nach 8-stdg. Erhitzen in 500 ccm 5-proz. Salzsäure auf dem Wasserbade nach dem oben beschriebenen Verfahren 8 g reine Tetra-galakturonsäure a ergeben. Die gesammelten salzsauren Filtrate der zuerst ausgeschiedenen Verbindung wurden im Vakuum bei 50° auf etwa 200 ccm eingeengt und mit dem 6-fachen Volumen 96-proz. Alkohols versetzt. Es fiel ein schwach bräunlich gefärbter, flockiger Niederschlag aus, der abfiltriert und mehrmals mit salzsäurehaltigem Alkohol gewaschen wurde. Nach wiederholtem Eintragen in frischen Salzsäure-Alkohol und in reinen Alkohol saugte man den erst schleimigen, dann körniger

werdenden Niederschlag auf der Nutsche ab, wusch ihn gründlich mit Alkohol und Äther und verrieb den luft-trocknen Rückstand zu einem hellbräunlichen Pulver, das bei 110° getrocknet wurde. Es hinterblieben etwa 8 g noch stark asche-haltige rohe Tetra-galakturonsäure b. Sie löste sich in Wasser zu einer trüben, hellbraunen Lösung, die nach Klären mit Kieselgur eine spezif. Drehung von  $[\alpha]_D = +211^\circ$  zeigte.

Das gesamte Rohprodukt wurde nunmehr in 400 ccm Wasser gelöst und in die Flüssigkeit eine wäßrige Lösung von 1 g Oxalsäure eingetragen. Das ausgefallene Calciumoxalat filtrierte man nach dem Absitzen über Kieselgur ab und ließ das klare, mit Salzsäure versetzte Filtrat in die 5-fache Menge Alkohol eintropfen. Der nur noch wenig gefärbte Niederschlag wurde wieder gründlich mit HCl-haltigem und reinem Alkohol, schließlich mit Äther gewaschen, luft-trocken verrieben und bei 110° getrocknet. Auf diese Weise erhielt man etwa 5 g Tetra-galakturonsäure b in Form eines lockeren, sehr schwach hellbräunlich gefärbten Pulvers von geringem Aschen-Gehalt.

0.1445 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.2146 g CO<sub>2</sub>, 0.0611 g H<sub>2</sub>O, 0.0008 g Asche (= 0.55%).

C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>24</sub>. Ber. C 40.91, H 4.55. Gef. C 40.73, H 4.76.

0.2731 g Sbst. (bei 110° getrocknet), in 10 ccm H<sub>2</sub>O gelöst. Die schwach hellgelbe, klare Lösung zeigte im 2-dm-Rohr  $\alpha_D^{20} = +13.33^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +244.1^\circ$ .

Auf 1 g Substanz berechnet, wurden gegen Phenol-phthalein neutralisiert direkt 46.6 ccm *n*/<sub>10</sub>-NaOH und nach Verseifung mit überschüssiger Lauge und Rücktitration mit Säure 51.7 ccm *n*/<sub>10</sub>-NaOH. Für C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>16</sub>( $\begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$ )(COOH)<sub>3</sub> und 3 freie Carboxyle würden sich berechnen 42.6 ccm *n*/<sub>10</sub>-NaOH, für C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>16</sub>(COOH)<sub>4</sub> und 4 freie Carboxyle 56.8 ccm *n*/<sub>10</sub>-NaOH.

0.3028 g Sbst. (bei 110° getrocknet) in 15 ccm H<sub>2</sub>O gelöst: c = 2.019, Δ = 0.058°.

C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>24</sub>. Ber. Mol.-Gew. 704. Gef. Mol.-Gew. 647.

4 g der verbleibenden Substanz wurden in 100 ccm Wasser gelöst und zu der gelblichen, klaren Lösung 10 ccm konz. Salzsäure und soviel 96-proz. Alkohol gefügt, daß die Flüssigkeit etwa 70% Alkohol enthielt. Der abfiltrierte, sorgfältig mit 70-proz., dann mit 96-proz. Alkohol und Äther gewaschene Niederschlag ergab nach dem Trocknen bei 105° 2.6 g Tetra-galakturonsäure b in Form eines fast farblosen Pulvers.

Für die Drehungs-Bestimmung und Titration wurde die Substanz bei 78° im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

0.2297 g Sbst., in 10 ccm H<sub>2</sub>O gelöst: Klare, schwach gelbliche Lösung; l = 1, c = 2.297,  $\alpha_D^{20} = +5.72^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +249.0^\circ$ .

Auf 1.0 g bezogen, neutralisierte die Substanz gegen Phenol-phthalein direkt 43.5 ccm *n*/<sub>10</sub>-NaOH (ber. 42.6). Mit einem Überschuß von Lauge 2 Stdn. aufbewahrt und mit Säure zurücktitriert, verbrauchte 1.0 g Sbst. im ganzen 55.7 ccm *n*/<sub>10</sub>-NaOH (ber. 56.8).

2.3 g dieser Tetrasäure b wurden schließlich noch in 100 ccm 5-proz. Salzsäure gelöst. Aus der mehrere Tage aufbewahrten Lösung schieden sich geringe Mengen Flocken aus, von denen abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat fiel auf Zusatz von 500 ccm 96-proz. Alkohol ein farbloser, flockiger Niederschlag, der, abfiltriert, wie oben gewaschen und getrocknet, etwa 1.5 g Tetra-galakturonsäure b als farbloses, fast asche-freies Pulver lieferte.

Zur Analyse wurde die Substanz wieder bei 78° im Vakuum getrocknet.

0.1982 g Sbst.: 0.2947 g CO<sub>2</sub>, 0.0835 g H<sub>2</sub>O, 0.0005 g Asche (= 0.25 %).

C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>24</sub>. Ber. C 40.91, H 4.55. Gef. C 40.65, H 4.76  
(auf asche-freie Sbst. berechnet).

0.1956 g Sbst., in 10 ccm H<sub>2</sub>O gelöst: Farblose, klare Lösung, l = 2, c = 1.956:  
 $\alpha_D^{20} = +9.80^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +250.5^{\circ}$ .

Auf 1.0 g Substanz bezogen, wurden direkt zur Neutralisation verbraucht 45.4 ccm n/10-NaOH (ber. 42.6), nach Verseifung des Lactons durch überschüssige Lauge in 2 Stdn. und Rücktitration 56.3 ccm n/10-NaOH (ber. 56.8).

Nach Tollens-Lefèvre mit Salzsäure erhitzt, spalteten 0.4116 g Sbst. 0.1014 g CO<sub>2</sub> ab.

C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>24</sub>. Ber. CO<sub>2</sub> 25.00, entspr. Galakturonsäure C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> 110.2.  
Gef. „ 24.64, „ „ „ 108.6.

### Darstellung aus Pektinsäure.

Aus 10 g Pektinsäure von  $[\alpha]_D^{20} = +175.8^{\circ}$  hatten sich, wie früher beschrieben, nach 8-stdg. Spaltung mit 300 ccm 2-proz. Salzsäure bei Wasserbad-Wärme 2.0 g Tetra-galakturonsäure c ergeben. Die gesammelten salzsauren Filtrate dieser Verbindung wurden im Vakuum bei 40° auf etwa 100 ccm eingengt. Die bei längerem Stehen noch etwas c-Säure auscheidende, trübe, dunkelgefärbte Flüssigkeit wird durch Filtrieren über Kieselgur geklärt und in die 5-fache Menge 96-proz. Alkohol eingetragen. Den ausgefallenen, schwach hellgelben Niederschlag von Tetrasäure b behandelte man, wie oben mehrfach angegeben, mit salzsäure-haltigem und reinem Alkohol und schließlich mit Äther. Nach dem Trocknen bei 105° verblieben 3.0 g Tetra-galakturonsäure b als nur wenig gefärbtes Pulver.

Für die Analysen wurde die Substanz im Vakuum bei 78° über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bis zur Konstanz getrocknet.

0.1302 g Sbst.: 0.1939 g CO<sub>2</sub>, 0.0554 g H<sub>2</sub>O, 0.0006 g Asche (= 0.46 %).

C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>24</sub>. Ber. C 40.91, H 4.55. Gef. C 40.80, H 4.78  
(auf asche-freie Sbst. berechnet).

0.2258 g Sbst., in 10.0 ccm H<sub>2</sub>O gelöst: Klare, schwach hellbräunliche Lösung; l = 1, c = 2.258:  $\alpha_D^{20} = +5.55^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +245.9^{\circ}$ .

Auf 1.0 g Sbst. bezogen, wurden direkt 45.6 ccm n/10-NaOH neutralisiert (ber. 42.6), nach Verseifung des Lactons im ganzen 52.1 ccm n/10-NaOH (ber. 56.8).

### Darstellung aus Tetra-galakturonsäure a.

1.) Daß unter den Bedingungen der oben beschriebenen Spaltung von Hydrato-Pektin und Pektinsäure mit Salzsäure ein Teil der entstandenen Tetra-galakturonsäure a in Tetra-galakturonsäure b übergeht, zeigt folgender Versuch: 5 g trockne Tetra-galakturonsäure a wurden in einem bedeckten Becherglase auf dem Wasserbade, in 200 ccm 5-proz. Salzsäure suspendiert, 8 Stdn. erhitzt. Nach dem Abkühlen und Stehen über Nacht wurde die ungelöst gebliebene Verbindung abfiltriert, wie früher gewaschen und getrocknet. Man gewann auf diese Weise 3.8 g unangegriffene Tetra-galakturonsäure von  $[\alpha]_D^{20} = +272.0^{\circ}$  wieder zurück. Das gesamte, schwach hellgelb gefärbte, stark rechtsdrehende, salzsaure Filtrat wurde im Vakuum auf etwa 50 ccm eingengt und mit 300 ccm Alkohol gefällt. Den entstehenden, farblosen, feinflockigen Niederschlag filtrierte man nach

dem Absitzen ab, wusch ihn in üblicher Weise bis zur Verdrängung der Salzsäure mit Alkohol und Äther und trocknete ihn bei 110°: 0.4 g Tetra-galakturonsäure b in Form eines farblosen Pulvers.

0.1930 g Sbst., in 10.0 ccm H<sub>2</sub>O gelöst: Klare, farblose Lösung;  $c = 1.93$ ,  $l = 2$ :  $\alpha_D^{20} = +9.40^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +243.6^\circ$ .

Auf 1 g Sbst. bezogen, wurden gegen Phenol-phthalein neutralisiert direkt 47.8 ccm  $n_{10}$ -NaOH (ber. 42.6) und nach Verseifung des Lactons im ganzen 55.8 ccm  $n_{10}$ -NaOH (ber. 56.8).

0.1930 g Sbst., in 10.0 ccm H<sub>2</sub>O gelöst;  $c = 1.93$ ;  $\Delta = 0.056^\circ$ .

C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>24</sub>. Ber. Mol.-Gew. 704. Gef. Mol.-Gew. 640.

2.) Die Umwandlung der Tetra-galakturonsäure a in die Tetra-galakturonsäure b erfolgt schon durch längeres Kochen mit Wasser ziemlich weitgehend, wobei außerdem noch niedrigermolekulare Zersetzungsprodukte gebildet werden. 2 g trockne Tetra-galakturonsäure a wurden, in 200 ccm Wasser suspendiert, in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben auf dem Babo-Blech gekocht. Bei dem Erwärmen ging die Säure sehr bald vollständig in Lösung. Die nach 1/2-stdg. Kochen abgekühlte Flüssigkeit war schwach gelblich gefärbt und reduzierte heiß Fehlingsche Lösung nur minimal. Sofort polarisiert, zeigte sie im 2-dm-Rohr eine Drehung von +5.59°, was einer spezif. Drehung von  $[\alpha]_D^{20} = +279.5^\circ$ , auf ursprüngliche Substanz bezogen, entsprach. Die Flüssigkeit wurde im ganzen 5 Stdn. hindurch gekocht. In dieser Zeit färbte sie sich merklich gelb und gab nach längerem Abkühlen nur noch eine schwache Trübung und, mit Salzsäure versetzt, nicht sofort, sondern erst nach einigem Stehen einen geringen flockigen Niederschlag. Sie reduzierte heiß Fehlingsche Lösung deutlich und zeigte im 2-dm-Rohr die gegen früher niedrigere Drehung von +5.00°, d. h.  $[\alpha]_D^{20} = +250^\circ$ , auf die gesamte, ursprünglich gelöste Substanz bezogen.

Die wäßrige Lösung wurde nunmehr vollständig im Vakuum verdampft. Es hinterblieb eine gelbbraunliche, feste Masse, aus der mit kochendem Alkohol etwa 0.2 g einer bräunlichen, schwächer rechtsdrehenden Substanz herauszulösen war. Der alkohol-unlösliche Rückstand wurde getrocknet und einige Zeit in 100 ccm 10-proz. Salzsäure verteilt, wobei sich ein beträchtlicher Teil löste. Beim Filtrieren, Waschen und Trocknen der ungelöst gebliebenen Substanz ergaben sich nur 0.4 g = 20% der angewandten Tetra-galakturonsäure a unangegriffen wieder zurück. Aus dem salzsauren Filtrat ließ sich mit viel Alkohol die b-Säure in Form eines schleimig-flockigen Niederschlages abscheiden, der nach vollständigem Auswaschen der Salzsäure mit Alkohol und Äther und Trocknen bei 105° etwa 1.0 g Tetra-galakturonsäure b lieferte.

Für die folgenden Analysen wurde die Substanz jedesmal im Vakuum bei 73° getrocknet.

0.1504 g Sbst.: 0.2226 g CO<sub>2</sub>, 0.0632 g H<sub>2</sub>O, 0.0004 g Asche (= 0.27%).

C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>24</sub>. Ber. C 40.91, H 4.55. Gef. C 40.47, H 4.71  
(auf asche-freie Sbst. berechnet).

0.2755 g Sbst., in 10.0 ccm H<sub>2</sub>O gelöst: Farblose Lösung;  $c = 2.755$ ,  $l = 2$ :  $\alpha_D^{20} = +13.67^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +248.1^\circ$ .

Auf 1 g Sbst. bezogen, wurden direkt neutralisiert 47.2 ccm  $n_{10}$ -NaOH (ber. 42.6) und nach 24-stdg. Aufbewahrung mit überschüssiger Lauge 57.4 ccm  $n_{10}$ -NaOH (ber. 56.8).

3.) Durch Erhitzen mit Wasser unter Druck ist die Überführung der Tetra-galakturonsäure a in die Tetra-galakturonsäure b noch leichter zu erzielen: 5 g Tetra-galakturonsäure a wurden, in 500 ccm Wasser suspendiert, in einem Porzellanbecher im Autoklaven auf 2 Atm. Überdruck entspr. 125° 30 Min. erhitzt. Die abgekühlte, schwach hellgelbe Lösung reduzierte Fehlingsche Lösung deutlich und zeigte eine Rechtsdrehung, die  $[\alpha]_D^{20} = +224^{\circ}$  der angewandten Substanz entsprach. Durch Verdampfen der Lösung im Vakuum auf ein kleines Volumen und Zusetzen von Salzsäure war noch unangegriffene Tetrasäure a abzuschneiden, von der nach dem Waschen und Trocknen 0.98 g von  $[\alpha]_D^{20} = +275.0^{\circ}$  zurückgewonnen wurden. Das salzsaure Filtrat ergab, in die 5-fache Menge Alkohol eingetropf, einen starken flockigen Niederschlag, der, in üblicher Weise mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet, 2.35 g schneeweiße, asche-freie Tetra-galakturonsäure b lieferte.

Für die Analysen wurde die Substanz bei 78° im Vakuum über  $P_2O_5$  vollständig getrocknet.

0.1135 g Sbst.: 0.1711 g  $CO_2$ , 0.0474 g  $H_2O$ .

$C_{24}H_{32}O_{24}$ . Ber. C 40.91, H 4.55. Gef. C 41.11, H 4.67.

0.2487 g Sbst., in 10.0 ccm  $H_2O$  gelöst: Klare, farblose Lösung;  $c = 2.487$ ,  $l = 2$ :  $\alpha_D^{20} = +12.42^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +249.7^{\circ}$ .

1.0 g Sbst. neutralisierte direkt 46.9 ccm  $n/_{10}$ -NaOH (ber. 42.6), nach Verseifung des Lactons im ganzen 56.3 ccm  $n/_{10}$ -NaOH (ber. 56.8).

Nach Tollens-Lefèvre mit Salzsäure erhitzt, wurden aus 0.2450 g Sbst. 0.0607 g  $CO_2$  abgespalten.

$C_{24}H_{32}O_{24}$ . Ber.  $CO_2$  25.00, entspr. Galakturonsäure  $C_6H_{10}O_7$  110.2.

Gef. „ 24.78, „ „ „ „ 109.2.

#### Darstellung aus Tetra-galakturonsäure c.

Auf gleiche Weise wie eben beschrieben läßt sich die Tetra-galakturonsäure c in die Tetra-galakturonsäure b umwandeln, die indes weniger Lacton enthält und eine höhere spezif. Drehung aufweist. 5.0 g trockne reine Tetra-galakturonsäure c wurden in 400 ccm Wasser im Autoklaven  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 2 Atm. Überdruck (125°) erhitzt. Die abgekühlte, stark opak getrübbte Flüssigkeit gab, auf 50 ccm im Vakuum eingeengt und mit Salzsäure im Überschuß versetzt, einen Niederschlag von unangegriffener Tetrasäure c, von dem nach Stehen über Nacht abfiltriert wurde. Das klare, farblose Filtrat lieferte, in viel Alkohol eingetropf, einen flockigen Niederschlag von Tetra-galakturonsäure b, von der nach üblicher Aufarbeitung und Trocknen bei 78° im Vakuum 1.5 g als schneeweißes Pulver gewonnen wurde.

0.1465 g Sbst.: 0.2173 g  $CO_2$ , 0.0610 g  $H_2O$ .

$C_{24}H_{32}O_{24}$ . Ber. C 40.91, H 4.55. Gef. C 40.45, H 4.66.

0.3147 g Sbst., in 10.0 ccm  $H_2O$  gelöst: Klare, farblose Lösung;  $c = 3.147$ ,  $l = 2$ :  $\alpha_D^{20} = +16.41^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +260.8^{\circ}$ .

Auf 1.0 g Sbst. bezogen, wurden direkt neutralisiert 53.3 ccm  $n/_{10}$ -NaOH (ber. 42.6), mit überschüssiger Lauge einige Zeit behandelt und zurücktitriert im ganzen 57.2 ccm  $n/_{10}$ -NaOH (ber. 56.8).

Die sonst stets in der Tetra-galakturonsäure b beobachtete Lacton-Gruppe scheint in der vorliegenden Substanz partiell zur freien Säure aufgespalten zu sein, wodurch sich die höhere Zahl der direkten Titration, die höhere Drehung und der etwas niedrigere Gehalt an Kohlenstoff erklären würde.

Die reine Tetra-galakturonsäure b ergibt. mit Wasser benetzt, zunächst eine Aufquellung und löst sich dann darin im Gegensatz zu den anderen Tetrasäuren in beträchtlichen Mengen. Auf Zusatz von Salzsäure bleibt diese Lösung klar. Durch Alkohol im Überschuß kann daraus die Verbindung in Form von feinen, schleimigen, schwer filtrierbaren Flocken gefällt werden, die, unter konz. Alkohol längere Zeit aufbewahrt, mehr körnige Struktur annehmen und dann besser aus der Flüssigkeit abzuschneiden sind. Aus reiner wäßriger Lösung ist die Substanz direkt mit Alkohol nicht fällbar, erst auf Zusatz eines Elektrolyten, am besten Salzsäure, erfolgt vollkommene Ausflockung.

Die vollständig getrocknete Tetrasäure b zieht ebenso wie die anderen Tetrasäuren an der Luft je nach dem Feuchtigkeitsgrade der Atmosphäre zwischen 12-15%  $H_2O$  wechselnde Mengen Wasser an, das bei 105-110° oder besser im Vakuum bei 78° vollkommen wegzutrocknen ist. Die Stärke der Tetrasäure b ist ungefähr die gleiche wie die der a- und c-Säure, ihre 0.02-n. Lösung in Wasser zeigt  $p_H = 2.8$ .

Die Alkalisalze der Tetrasäure b sind leicht in Wasser löslich. Auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge zu einer wäßrigen Säure-Lösung färbt sich diese sofort gelb, trübt sich aber erst nach langem Stehen unter Ausscheidung des in Lauge schwerlöslichen Natriumsalzes, wobei die Färbung der Lösung sehr langsam verschwindet. Der entstandene Niederschlag löst sich im Gegensatz zu den anderen Tetrasäuren in Salzsäure vollständig. Mit Kalk- und Barytwasser tritt Gelbfärbung, Trübung und flockige Ausscheidung der entsprechenden Salze auf. Aus wäßrigen Lösungen der freien Tetrasäure b fallen Erdalkalisalze die Verbindung nur unvollkommen, wobei die Schwerlöslichkeit der entstandenen Salze vom Calcium zum Barium ansteigt. Vollständig wird die Ausfällung erst aus neutralen Lösungen oder auf Zusatz eines Überschusses von Ammoniak. Im Gegensatz zur a- und c-Säure scheiden sich die Erdalkalisalze der b-Säure nicht in Gallertform, sondern als schleimig-flockige Niederschläge ab. Im übrigen wirken alle Metallsalz-Lösungen, die die andern Tetrasäuren aus ihren Lösungen niederschlagen, auch fallend auf die Lösungen der Tetrasäure b mit demselben Unterschiede, daß in letzterem Falle immer nur körnige oder feinverteilte, schleimige Ausflockungen entstehen.

Gegenüber der a- und c-Säure reduziert die Tetrasäure b in der Hitze kräftig ammoniakalische Silberlösung. Auch die Reduktion von Fehling'scher Lösung ist deutlich wahrzunehmen. In 1-proz. Lösung reduziert 1 g Tetrasäure b beim Kochen in 2 Min. etwa 20 ccm Fehling'sche Lösung vollständig.

Entsprechend ihrer Zusammensetzung aus Molekülen der Galakturonsäure gibt auch die Tetrasäure b alle Reaktionen auf Pentosen, sowie die Schleimsäure-Reaktion und wird beim Erhitzen mit Salzsäure in Furfurol und Kohlendioxyd gespalten.

#### Hydrolyse und Oxydation der Tetra-galakturonsäure b zu Schleimsäure.

1.975 g reine, trockne Tetra-galakturonsäure b wurde in 350 ccm 10-proz. Salzsäure gelöst und unter den gleichen Bedingungen wie bei der a-Säure beschrieben mit 10 ccm Brom auf dem Wasserbade unter Rückfluß erwärmt. Von Zeit zu Zeit polarisierte man vom Brom befreite Proben der Flüssigkeit.

Die anfangs starke Rechtsdrehung nahm mit der Dauer des Erwärms langsam ab. Nach 80-stdg. Erhitzen erwies sich die Lösung, im 2-dm-Rohr beobachtet, als optisch inaktiv. Das überschüssige Brom wurde nunmehr durch einen Luftstrom vertrieben und die zurückbleibende, klare, farblose Flüssigkeit in einer Schale auf dem Wasserbade unter wiederholtem Zusatz von Wasser mehrmals stark eingeeengt. Aus der konzentrierten abgekühlten Lösung schieden sich nach längerem Stehen reichliche Mengen von Schleimsäure-Krystallen aus, die abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und bei 110° getrocknet wurden. Gesamtausbeute 1.61 g reine Schleimsäure vom Schmp. 213°, d. h. 81.5% auf angewandte Tetrasäure b berechnet oder 68.2% der Theorie.

Das mehrfach zum Sirup eingedampfte und mit Wasser wieder aufgenommene Filtrat ergab beim Ausschütteln mit Äther lange Krystallnadeln der Oxalsäure, die, in Wasser gelöst, durch Calciumchlorid als in Essigsäure unlösliches Ca-Salz niedergeschlagen wurde.

Der Prozeß der Hydrolyse und Brom-Oxydation der Tetrasäure b ist also im wesentlichen analog dem der a-Säure verlaufen.

#### Abbau der Tetra-galakturonsäure b durch Erhitzen mit Natronlauge.

Fast genau wie die Tetrasäure a wird auch die Tetrasäure b durch längeres Erwärmen mit verd. Lauge vollständig abgebaut. 1.0 g Tetra-galakturonsäure b wurde, in 100 ccm 2-proz. Natronlauge gelöst, auf dem Wasserbade bei 80° im ganzen 7 Stdn. erhitzt. Die anfangs stark rechtsdrehende Lösung der Substanz zeigte bei Beendigung des Versuches die minimale Drehung von  $\alpha_D = +0.07^0$  ( $l = 2$ ) und reduzierte auch nach Erhitzen mit Säuren Fehlingsche Lösung nicht. Aus der Rücktitration ergab sich, daß pro g der neutralisierten Säure infolge des Abbaus ein Mehrverbrauch von 78 ccm  $n/_{10}$ -NaOH stattgefunden hatte.

#### Natriumsalz der Tetra-galakturonsäure b.

Das durch Neutralisation der Säure und Alkohol-Fällung herstellbare Natriumsalz hat dieselbe Bruttoformel  $C_{24}H_{28}O_{24}Na_4, H_2O$  wie das der a- und c-Säure und ähnliche Löslichkeits-Verhältnisse, zeigt aber ein niedrigeres Drehungsvermögen. 2 g Tetra-galakturonsäure b wurden, in 120 ccm  $n/_{10}$ -Natronlauge gelöst, über Nacht aufbewahrt. Die Lösung wurde dann mit Alkohol im Überschuß gefällt, der flockige Niederschlag abfiltriert, sehr gründlich mit Alkohol und Äther gewaschen und das erhaltene schneeweiße, lockere Pulver vollständig getrocknet. 2.1 g Natriumsalz der Tetra-galakturonsäure b.

0.5012 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.1712 g  $Na_2SO_4$ . — 0.2442 g Sbst. (bei 78° im Vakuum getrocknet): 0.0844 g  $Na_2SO_4$ .

$C_{24}H_{28}O_{24}Na_4, H_2O$ . Ber. Na 11.36. Gef. Na 11.08, 11.21.

0.1849 g Sbst., in 10 ccm  $H_2O$  gelöst;  $c = 1.849$ ,  $l = 1$ :  $\alpha_D^{20} = +4.02^0$ ,  $[\alpha_D^{20}] = +217.7^0$ .

0.4361 g Sbst. (bei 110° getrocknet), in 15 ccm  $H_2O$  gelöst;  $c = 2.907$ ;  $\Delta = 0.139^0$ .

$C_{24}H_{28}O_{24}Na_4, H_2O$ . Ber. Mol.-Gew. 810. Gef. Mol.-Gew. 389.

Das um mehr als die Hälfte zu niedrig gefundene Molekelgewicht des Natriumsalzes erklärt sich daher, daß das Salz in wäßriger Lösung weitgehend in die Ionen gespalten ist.

Nachweis einer ungebundenen Aldehyd-Gruppe in der Tetra-galakturonsäure b<sup>22)</sup>.

Durch Titration nach Willstätter-Schudel<sup>27)</sup> mit Hypojodit war in der Tetra-galakturonsäure b eine ungebundene Aldehyd-Gruppe nachzuweisen, in Tetra-galakturonsäure a und c dagegen nicht. 0.4061 g im Vakuum bei 78° getrocknete Tetra-galakturonsäure b wurden in 30 ccm  $n_{10}$ -NaOH gelöst, die Lösung 10 Min. stehen gelassen und dann mit 8 ccm  $n_{10}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt, so daß sie gerade schwach sauer war. Darauf fügte man 30 ccm  $n_{10}$ -Jodlösung und 30 ccm  $n_{10}$ -NaOH hinzu. Nach 15 Min. langem Stehen wurde mit  $n_{10}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert. Zur Rücktitration des überschüssigen Jods waren 19.3 ccm  $n_{10}$ -Thiosulfat erforderlich, so daß also 10.7 ccm  $n_{10}$ -Jodlösung verbraucht wurden. Bei Annahme einer CHO-Gruppe im Molekül der Tetrasäure b würde sich ein Verbrauch von 11.5 ccm  $n_{10}$ -Jodlösung berechnen.

1 g der angewandten Tetrasäure b reduzierte in 1-proz. Lösung kochend 19.9 ccm Fehlingsche Lösung.

Parallel wurden folgende Titrationen angesetzt: 0.8124 g im Vakuum bei 78° getrocknete Tetra-galakturonsäure a wurden in 41.6 ccm  $n_{10}$ -NaOH gelöst und zur neutralen Lösung 40 ccm  $n_{10}$ -Jodlösung und 60 ccm  $n_{10}$ -NaOH hinzugesetzt. Aus der Rücktitration mit  $n_{10}$ -Thiosulfat nach 20 Min. ergab sich, daß 1.9 ccm  $n_{10}$ -Jodlösung verbraucht waren. Für eine freie CHO-Gruppe wäre theoretisch ein Verbrauch von 23.1 ccm erforderlich gewesen.

0.3608 g im Vakuum bei 78° getrocknete Tetra-galakturonsäure c wurden, in 20 ccm  $n_{10}$ -NaOH gelöst und mit 20.3 ccm  $n_{10}$ -Jodlösung versetzt, 20 Min. aufbewahrt. Die Rücktitration erforderte 19.6 ccm  $n_{10}$ -Thiosulfat. Demnach waren nur 0.7 ccm  $n_{10}$ -Jodlösung verbraucht, während sich bei Annahme einer CHO-Gruppe 10.0 ccm errechnen würden.

### *d*-Galakturonsäure.

Die monomolekulare *d*-Galakturonsäure entsteht bei weitgehender Hydrolyse von Hydrato-Pektin, Pektinsäure und allen drei Tetra-galakturonsäuren. Die totale Aufspaltung dieser Pektinkörper kann schon durch sehr lange dauerndes Kochen mit Wasser, besser mit verd. 1—5-proz. Schwefelsäure erfolgen. Die Abtrennung der Galakturonsäure von den vielen nebenher entstandenen Zersetzungsprodukten muß in diesem Falle über ihr Bariumsalz vorgenommen werden, das aus wäßriger Lösung mit Alkohol fällbar ist, wobei auch stets Verunreinigungen mitgerissen werden. Durch Zerlegung dieses Bariumsalzes mit Schwefelsäure und Alkohol-Extraktion werden aber immer nur wenig reine Sirupe erzielt, die schwer krystallisieren und geringe Ausbeuten liefern. Auch bei der oben beschriebenen Spaltung des Hydrato-Pektins und der Pektinsäure mit 2—5-proz. Salzsäure bildet sich neben den Tetra-galakturonsäuren a oder c und b stets auch Galakturonsäure, die in der Weise isoliert werden kann, daß man die alkoholisch-salzsäuren Filtrate der b-Säure im Vakuum zur Vertreibung des Alkohols und eines Teiles der Salzsäure bei 40° auf ein kleines Volumen verdampft, die rückständige Lösung mit Calciumcarbonat neutralisiert, das wäßrige Filtrat mit Alkohol fällt und aus dem erhaltenen

<sup>22)</sup> Hrn. Dr. Alfred Kosmahly danken wir bestens für die eifrige Mithilfe bei diesen und einigen anderen Versuchen der Arbeit.

Ca-Salz die Galakturonsäure mit Oxalsäure frei macht. Nach diesem Verfahren wurden aber auch nur schlecht krystallisierende Sirupe mit geringem Gehalt an reiner Substanz gewonnen.

Als ergiebigstes Ausgangsmaterial für die Darstellung größerer Mengen krystallisierter *d*-Galakturonsäure hat sich die Tetra-galakturonsäure erwiesen, die man am besten durch kurzes Erhitzen mit 1-proz. Schwefelsäure unter hohem Druck spaltet. Es ist dabei nicht nötig, die Tetrasäure a zuvor durch Umfällen vollständig zu reinigen, sondern man kann direkt von dem Rohprodukt ausgehen, das man zunächst erhält, wenn man Hydratopektin mit 5-proz. Salzsäure gespalten, dann die unlöslich abgeschiedene Verbindung abfiltriert, mit Wasser gewaschen, mit Alkohol ausgekocht und an der Luft getrocknet hat.

Nach folgendem Verfahren ließen sich bisher die günstigsten Ausbeuten erzielen:

#### Darstellung von krystallisierter *d*-Galakturonsäure aus Tetra-galakturonsäure a.

30 g luft-trockne rohe Tetra-galakturonsäure a (nach Tollens-Lefèvre bestimmt, 27.3 g Galakturonsäure enthaltend) werden, in einem Porzellanbecher in 500 ccm 1-proz. Schwefelsäure suspendiert, im Autoklaven mit einem starken Gasbrenner schnell etwa innerhalb 10 Min. auf  $4-4\frac{1}{2}$  Atm. Überdruck (entsprechend einer Außentemperatur des Autoklaven von etwa  $145-150^{\circ}$ ) erhitzt, dann genau 15 Min. auf diesem Druck gehalten und schließlich abgekühlt. Die entstandene gelbbraune, stark nach Furfurol und benzaldehyd-ähnlich riechende Lösung reduziert meist schon in der Kälte, sehr kräftig beim Kochen Fehlingsche Lösung, enthält keine mit Salzsäure oder Alkohol fällbare Tetrasäuren mehr und zeigt eine schwache Rechtsdrehung, die, auf ursprüngliche Substanz bezogen, etwa  $[\alpha]_D = +32^{\circ}$  bis  $+37^{\circ}$  entspricht. Sie wird zur Ausfällung der Schwefelsäure mit einer Auflösung von 16.0 g  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  (d. h. einem kleinen Überschuß über die berechnete Menge) in 400 ccm kochendem Wasser versetzt, nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade von dem abgesetzten Bariumsulfat abfiltriert und mit Kohle behandelt. Das hellgelbe Filtrat verdampft man im Vakuum bei  $40^{\circ}$  vollständig und zieht den bräunlichen, sirupösen Rückstand mehrmals mit warmem 96-proz. Alkohol aus, wobei eine geringe Menge Barium-galakturonat ungelöst bleibt. Die über Kohle blank filtrierte, fast farblose, alkoholische Lösung wird im Vakuum zwischen  $30-40^{\circ}$  und dann im Schälchen auf dem Wasserbade vorsichtig zu einem gelbbraunlichen Sirup eingeeengt, der gewöhnlich schon nach einigem Stehen bei Zimmer-Temperatur beim Reiben spontan zu krystallisieren beginnt. Er erstarrt meist in 2-3 Tagen zu einer festen Krystallmasse feiner Nadelchen, die am besten mit wenig 80-proz. Alkohol gut verrieben, abgesaugt, mit 80- und 96-proz. Alkohol und Äther nachgewaschen, erst an der Luft und dann mehrere Tage im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet werden. Auf diese Weise gelingt es, durchschnittlich 10.4 g, d. h. 35 % der theoretischen Ausbeute, an *d*-Galakturonsäure zu gewinnen, die hier in Form der  $\alpha$ -Modifikation von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7, \text{H}_2\text{O}$ , wie aus der Drehung zu schließen ist, bereits ziemlich rein vorliegt.

Zur vollständigen Reinigung der Substanz, und um gleichzeitig die  $\alpha$ -Form mit den Werten der maximalen Drehung zu erhalten, kann man so verfahren,

daß man die Krystalle noch einmal in wenig Wasser löst, die Lösung über Kieselgur klar filtriert, etwa 20 Min. auf dem Wasserbade erwärmt und dann im Vakuum über Schwefelsäure bis zum dünnflüssigen, krystallisierenden Sirup eindunsten läßt. Der schließlich nach dem Anreiben erhaltene Krystallbrei wird mit 70-proz. Alkohol verrührt, auf der Nutsche scharf abgesaugt, mit 96-proz. Alkohol und wenig Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure vollständig getrocknet.

$\alpha$ -*d*-Galakturonsäure,  $C_6H_{10}O_7, H_2O$ .

Die schneeweißen, feinen Nadelchen der Substanz sintern von  $110^0$  ab, färben sich zwischen  $130-140^0$  rötlich, gegen  $150^0$  bräunlich und schmelzen zwischen  $156-159^0$  unter Schäumen und Zersetzung.

0.1787 g Sbst.: 0.2236 g  $CO_2$ , 0.0885 g  $H_2O$ . — 0.1513 g Sbst.: 0.1876 g  $CO_2$ , 0.0739 g  $H_2O$ . — 0.1567 g Sbst.: 0.1939 g  $CO_2$ , 0.0800 g  $H_2O$ . — 0.1520 g Sbst.: 0.1874 g  $CO_2$ , 0.0765 g  $H_2O$ .

$C_6H_{10}O_7, H_2O$  (212). Ber. C 33.96, H 5.66. Gef. C 34.13, 33.82, 33.75, 33.62, H 5.54, 5.46, 5.71, 5.63.

Die wäßrige Lösung der Verbindung dreht rechts und zeigt abfallende Mutarotation.

Spezif. Drehung der ursprünglich erhaltenen  $\alpha$ -*d*-Galakturonsäure: 0.2500 g Sbst., in 10.0 ccm  $H_2O$  gelöst;  $c = 2.50, l = 2$ .

1 Min. nach dem Lösen polarisiert:  $\alpha_D^{20} = +4.86^0, [\alpha]_D^{20} = +97.2^0$ .  
24 Stdn. „ „ „ „ :  $\alpha_D^{20} = +2.50^0, [\alpha]_D^{20} = +50.0^0$ .

Spezif. Drehung der umkrystallisierten  $\alpha$ -*d*-Galakturonsäure: 0.2102 g Sbst., in 10.0 ccm  $H_2O$  gelöst;  $c = 2.102, l = 2$ .

1 Min. nach dem Lösen polarisiert:  $\alpha_D^{20} = +4.12^0, [\alpha]_D^{20} = +98.0^0$ .  
24 Stdn. „ „ „ „ :  $\alpha_D^{20} = +2.14^0, [\alpha]_D^{20} = +50.9^0$ .

Auf wasser-freie Substanz  $C_6H_{10}O_7$  berechnet beträgt

die Anfangsdrehung  $[\alpha]_D^{20} = +107.1^0$ , die Enddrehung  $[\alpha]_D^{20} = +55.6^0$ .

In beiden Fällen war die Enddrehung bereits im Verlaufe von etwa 2 Stdn. erreicht.

Acidität der  $\alpha$ -*d*-Galakturonsäure: Die Carboxyl-Gruppe der Säure ließ sich mit Lauge gegen Phenol-phthalein vollständig austitrieren. 0.1686 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation direkt 7.9 ccm  $n/_{10}$ -NaOH, demnach 1 g Sbst. 46.9 ccm  $n/_{10}$ -NaOH, während sich theoretisch für 1 g  $C_6H_{11}O_6(COOH)$  47.2 ccm  $n/_{10}$ -NaOH berechnet.

$\beta$ -*d*-Galakturonsäure,  $C_6H_{10}O_7$ .

Durch längere Behandlung mit kochendem absol. Alkohol kann die  $\alpha$ -Form der *d*-Galakturonsäure von der Formel  $C_6H_{10}O_7, H_2O$  mit hoher Anfangsdrehung und absteigender Mutarotation in die  $\beta$ -Form von der Formel  $C_6H_{10}O_7$  mit niedriger Anfangsdrehung und aufsteigender Mutarotation übergeführt werden. 1.5 g der wie oben beschrieben direkt erhaltenen  $\alpha$ -*d*-Galakturonsäure wurden, fein gepulvert, in kleinen Portionen in 50 ccm absol. Alkohol unter lebhaftem Kochen gelöst. Die Säure ging schnell in Lösung bis auf einige Flocken, von denen man abfiltrierte. Das klare Filtrat wurde sofort bis auf wenige ccm verdampft, worauf beim Abkühlen und Reiben sehr bald vollständige Krystallisation erfolgte. Nach dem Absaugen der Krystalle, Waschen mit absol. Alkohol und Trocknen an der Luft und im Vakuum über  $H_2SO_4$  wurden 1.3 g *d*-Galakturonsäure in Form von schneeweißen Nadelchen erhalten, die eine um die Hälfte niedrigere Anfangsdrehung

gegenüber der  $\alpha$ -Form und aufsteigende Mutarotation zeigten und offenbar ein Gemisch der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form bildeten.

0.2627 g Sbst., in 10.0 ccm H<sub>2</sub>O gelöst;  $c = 2.627$ ,  $l = 2$ .

Anfangsdrehung 1 Min. nach dem Lösen:  $\alpha_D^{20} = +2.36^0$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +44.9^0$ .

Enddrehung 24 Stdn. „ „ „ :  $\alpha_D^{20} = +2.67^0$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +50.9^0$ .

Von 1 g dieser Substanz wurde nochmals eine Lösung in 50 ccm absol. Alkohol hergestellt, diese unter Rückfluß 1 Stde. gekocht und dann schnell bis zur beginnenden Krystallisation verdampft. Auf diese Weise wurden 0.8 g reine  $\beta$ -*d*-Galakturonsäure von der Formel C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> gewonnen.

Zur Analyse kam die mehrere Tage im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknete Substanz.

0.1574 g Sbst.: 0.2138 g CO<sub>2</sub>, 0.0761 g H<sub>2</sub>O. — 0.1459 g Sbst.: 0.1983 g CO<sub>2</sub>, 0.0706 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> (194). Ber. C 37.11, H 5.15. Gef. C 37.05, 37.06, H 5.28, 5.41.

Beim Erhitzen färbte sich die Substanz ohne vorherige Sinterung gegen 140<sup>0</sup> rötlich, oberhalb 150<sup>0</sup> bräunlich und schmolz scharf bei 160<sup>0</sup> unter Schäumen und Schwarzbraunfärbung.

Spezif. Drehung der  $\beta$ -*d*-Galakturonsäure: 0.2251 g Sbst.; in 10.0 ccm H<sub>2</sub>O gelöst;  $c = 2.251$ ,  $l = 2$ .

Anfangsdrehung 1 Min. nach dem Lösen:  $\alpha_D^{20} = +1.21^0$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +27.0^0$ .

Enddrehung 24 Stdn. „ „ „ :  $\alpha_D^{20} = +2.49^0$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +55.3^0$ .

Auch hier war das Gleichgewicht der Enddrehung bereits in etwa 2 Stdn. erreicht.

Acidität: 0.2201 g Sbst. neutralisierten gegen Phenol-phthalein direkt 11.3 ccm *n*/<sub>10</sub>-NaOH, d. h. auf 1 g Sbst. bezogen 51.3 ccm *n*/<sub>10</sub>-NaOH. Für 1 g C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> würden sich 51.5 ccm *n*/<sub>10</sub>-NaOH berechnen.

Molekulargewicht nach der kryoskopischen Methode: 0.4850 g reine  $\beta$ -*d*-Galakturonsäure, in 50 ccm H<sub>2</sub>O gelöst;  $c = 0.970$ ;  $\Delta = 0.105^0$ .

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>. Ber. Mol.-Gew. 194. Gef. Mol.-Gew. 172.

Rückführung der  $\beta$ -Form in die  $\alpha$ -Form der *d*-Galakturonsäure.

Durch Erwärmen ihrer wäßrigen Lösung und Verdampfen bis zur Krystallisation kann die  $\beta$ -*d*-Galakturonsäure wieder in die  $\alpha$ -*d*-Galakturonsäure zurückgeführt werden. 1 g  $\beta$ -*d*-Galakturonsäure wurde in 50 ccm Wasser gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade 1/2 Stde. auf etwa 80<sup>0</sup> erhitzt. Die abgekühlte Lösung ließ man dann im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zur starken Krystallisation verdunsten. Der mit 70-proz. Alkohol verrührte und abgesaugte Krystallbrei ergab nach dem Waschen mit Alkohol und Äther und längerem Trocknen im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.9 g reine  $\alpha$ -*d*-Galakturonsäure.

0.1593 g Sbst.: 0.1979 g CO<sub>2</sub>, 0.0832 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>, H<sub>2</sub>O. Ber. C 33.96, H 5.66. Gef. C 33.88, H 5.84.

0.1946 g Sbst., in 10 ccm H<sub>2</sub>O gelöst;  $c = 1.946$ ,  $l = 2$ .

Anfangsdrehung 2 Min. nach dem Lösen:  $\alpha_D^{23} = +2.98^0$ ,  $[\alpha]_D^{23} = +76.7^0$ .

Enddrehung 24 Stdn. „ „ „ :  $\alpha_D^{23} = +1.98^0$ ,  $[\alpha]_D^{23} = +50.8^0$ .

Trocknungsversuche mit der  $\alpha$ -*d*-Galakturonsäure, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>, H<sub>2</sub>O.

1.) 0.2045 g im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei Zimmer-Temperatur bis zur Konstanz getrocknete Substanz wurde in der Trockenpistole im Vakuum

über  $P_2O_5$  bei  $78^\circ$  erhitzt und die zurückbleibende Substanz von Zeit zu Zeit gewogen.

Zeit der Trocknung in Stdn.	Wasser-Verlust		Proz. $H_2O$ in der getrockneten Substanz
	g $H_2O$	Proz. $H_2O$ , auf angew. Stbst. ber.	
1	0.0078	3.81	4.88
4	0.0121	5.92	2.75
6	0.0124	6.06	2.60

Es berechnen sich für  $C_6H_{10}O_7, H_2O$  (212)  $H_2O$  8.49.  
 $C_6H_{10}O_7, \frac{1}{2}H_2O$  (203) „ 4.43.  
 $C_6H_{10}O_7, \frac{1}{4}H_2O$  (198.5) „ 2.27.

Die Substanz färbte sich nach etwa 2-stdg. Trocknung schwach gelblich und sinterte zusammen. Die im ganzen 6 Stdn. getrocknete Substanz war rötlich gefärbt und mit einer lackartigen Kruste bedeckt. Sie hatte nach etwa  $1\frac{1}{2}$  Stdn.  $\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$  verloren und enthielt nach 6 Stdn. noch ungefähr  $\frac{1}{4}$  Mol. von dem ursprünglichen Wasser. Wie aus ihrer reduzierten abfallenden Mutarotation und den Zahlen der Titration zu folgern ist, war darin noch  $\alpha$ -Galakturonsäure neben  $\beta$ -Galakturonsäure und Zersetzungsprodukten enthalten.

0.1887 g der 6 Stdn. im Vakuum bei  $78^\circ$  getrockneten Substanz, in 10.0 ccm  $H_2O$  gelöst;  $c = 1.887$ ,  $l = 2$ .

Anfangsdrehung  $\alpha_D^{20} = +2.43^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +64.4^\circ$ .  
 Enddrehung  $\alpha_D^{20} = +1.91^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +50.6^\circ$ .

Auf 1 g Stbst. bezogen, wurden direkt 46.5 ccm  $n_{10}$ -NaOH neutralisiert. Berechnet für 1 g  $C_6H_{10}O_7$ , 51.5 ccm, für 1 g  $C_6H_{10}O_7, H_2O$  47.2 ccm.

2.) 0.2155 g vakuum-trockne  $\alpha$ -Galakturonsäure  $C_6H_{10}O_7, H_2O$  wurde im Vakuum bei  $66^\circ$  über  $P_2O_5$  getrocknet.

Zeit der Trocknung in Stdn.	Wasser-Verlust		Proz. $H_2O$ in der getrockneten Substanz
	g $H_2O$	Proz. $H_2O$ , auf angew. Stbst. ber.	
2	0.0020	0.93	7.63
6	0.0049	2.27	6.36
10	0.0060	2.78	5.87
16	0.0080	3.71	4.96
80	0.0160	7.42	1.15
104	0.0168	7.80	0.75
124	0.0173	8.03	0.50
144	0.0178	8.26	0.25
168	0.0183	8.49	0.0
192	0.0189	8.73	-0.31

Die Substanz verlor demnach unter diesen Bedingungen in etwa 20 Stdn. ungefähr  $\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ , ohne sich zu verfärben. Nach etwa 170-stdg. Trocknung bei  $66^\circ$  war das ganze Molekül des gebundenen Wassers abgegeben und weiterhin dann eine geringe Übertrocknung eingetreten. Gegen Ende des Trocknens färbte sich die Substanz schwach rötlich. Die 192 Stdn. bei  $66^\circ$  getrocknete Substanz zeigte deutlich aufsteigende Mutarotation und enthielt scheinbar

vorwiegend  $\beta$ -Galakturonsäure neben geringen Mengen von Zersetzungsprodukten.

0.1822 g Sbst. (vollkommen getrocknet), in 10 ccm  $H_2O$  gelöst;  $c = 1.822$ ,  $l = 2$ .

$$\begin{aligned} \text{Anfangsdrehung } \alpha_D^{20} &= +1.56^\circ, [\alpha]_D^{20} = +42.85^\circ. \\ \text{Enddrehung } \alpha_D^{20} &= +1.77^\circ, [\alpha]_D^{20} = +48.6^\circ. \end{aligned}$$

Auf 1 g Sbst. bezogen, wurden direkt 50.2 ccm  $n_{10}$ -NaOH neutralisiert, während sich für 1 g  $C_6H_{10}O_7$  51.5 ccm  $n_{10}$ -NaOH berechnen würde.

3.) 0.3553 g vakuum-trockne  $\alpha$ -Galakturonsäure  $C_6H_{10}O_7$ ,  $H_2O$  wurde im Vakuum über  $P_2O_5$  zunächst bei  $78^\circ$  5 Stdn. getrocknet, wobei die Substanz zusammensinterte und sich schwach gelblich färbte. Nunmehr wurde diese Substanz ebenfalls im Vakuum bei  $100^\circ$  weitere 5 Stdn. erhitzt. Sie backte dabei stark zusammen und nahm eine rotbraune Färbung an. Die schließlich erhaltene, übertrocknete Substanz zeigte gegenüber der ursprünglichen einen Wasser-Verlust von 0.0381 g = 10.7%  $H_2O$ . Es waren demnach aus ihr 2.49%  $H_2O$  mehr entwichen als sich aus der Theorie für  $C_6H_{10}O_7$ ,  $H_2O$  berechnet ( $H_2O$  8.49). Im Röhrchen offen erhitzt, sinterte die übertrocknete Substanz von  $105^\circ$  an unter starker Schrumpfung und schmolz zwischen  $135$ — $140^\circ$  unter Schäumen und Zersetzung. Trotz der Übertrocknung schien sie noch wesentliche Mengen  $\beta$ -Galakturonsäure neben Überhitzungsprodukten zu enthalten, worauf die ziemlich beträchtliche aufsteigende Mutarotation hindeutete.

0.2121 g der übertrockneten Substanz, in 10.0 ccm  $H_2O$  gelöst. Rotbräunlich gefärbte Lösung;  $c = 2.121$ ,  $l = 2$ .

$$\begin{aligned} \text{Anfangsdrehung } \alpha_D^{20} &= +1.01^\circ, [\alpha]_D^{20} = +23.7^\circ. \\ \text{Enddrehung } \alpha_D^{20} &= +1.73^\circ, [\alpha]_D^{20} = +40.9^\circ. \end{aligned}$$

Auf 1 g Sbst. bezogen, wurden direkt 47.2 ccm  $n_{10}$ -NaOH neutralisiert.

Allgemeine Eigenschaften und Reaktionen der  $d$ -Galakturonsäure.

Die Galakturonsäure scheidet sich aus Sirupen und Lösungen in feinen, beiderseits zugespitzten Nadelchen ab, die in Form von Büscheln und Warzen zusammengelagert sind. Bei langsamer Krystallisation sind auch häufig langgestreckte, schief abgeschnittene Stäbchen und Täfelchen von rhombischem oder monoklinem Habitus zu beobachten. Die Krystalle beider Formen der Galakturonsäure lösen sich leicht in Wasser und verd. Alkohol, die  $\beta$ -Form wesentlich leichter als die  $\alpha$ -Form. Die Löslichkeit nimmt mit steigender Konzentration des Alkohols ab. In absol. Alkohol löst sich die  $\alpha$ -Form nur sehr schwer bei langem Kochen, während die  $\beta$ -Form darin viel leichter löslich ist.

Die wäßrige Lösung der Galakturonsäure rötet Lackmus und bläut Kongopapier deutlich. Wie obige Versuche zeigen, läßt sich ihre Carboxyl-Gruppe mit Alkali glatt austitrieren. In ihrer Stärke entspricht die Säure ungefähr der Ameisensäure und zeigt in 0.05-n. Lösung  $p_H = 2.5$ .

Die Galakturonsäure reduziert in der Wärme ammoniakalische Silberlösung kräftig, meist unter Abscheidung eines starken Silber spiegels. Fehlingsche Lösung wird von ihr in der Kälte nicht, heiß dagegen stark reduziert. 1 g wasser-freies Natrium-galakturonat in 1-proz. Lösung reduziert kochend in 2 Min. 135.0 ccm Fehlingsche Lösung vollständig. Für 1 g reine wasser-freie Galakturonsäure  $C_6H_{10}O_7$  berechnet sich daraus eine Gesamt-reduktion von 150.5 ccm Fehlingsche Lösung.

Die Galakturonsäure gibt deutlich die  $\alpha$ -Naphthol-Reaktion auf Zucker und alle für Pentosen typischen Reaktionen mit Orcin, Resorcin und Phloroglucin. Mit Naphthoresorcin erhält man mit der Galakturonsäure dieselbe Reaktion wie mit der Glykuronsäure. Die Reaktion wird am besten so angestellt, daß man etwa 10 mg Galakturonsäure in einem Gemisch von 3 ccm konz. Salzsäure und 3 ccm Wasser löst und mit etwa 100 mg Naphthoresorcin 1 Min. stark kocht. Die Lösung färbt sich dabei blaugrün unter Ausscheidung einer öligen Emulsion. Die unter der Leitung schnell abgekühlte Flüssigkeit gibt, mit Äther geschüttelt, den charakteristischen, intensiv rotviolett gefärbten Auszug. Der Farbstoff zeigt im Spektroskop den typischen breiten Absorptionsstreifen, der den gelben und grünen Teil des Spektrums vollkommen bedeckt. Die für die Glykuronsäure<sup>23)</sup> empfohlene Ausschüttlung des Farbstoffes mit Benzol oder Chloroform hat sich für den Nachweis der Galakturonsäure wenig bewährt. Selbst bei Anwendung von viel reiner Substanz und bei langem Erwärmen geht nur so wenig Farbstoff in diese Lösungsmittel, daß Absorptionsstreifen im Spektrum gar nicht zu beobachten sind. Meist ist erst nach sehr langem Stehen am nächsten Tage eine Verstärkung der Färbung zu bemerken, die eine spektrale Beobachtung ermöglicht. Viel charakteristischer und günstiger für den scharfen Nachweis der Galakturonsäure ist die auffallende Erscheinung, die eintritt, wenn man den sofort zu erhaltenden, rotvioletten Äther-Auszug mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol vermischt. Es schlägt dann die Rotviolett-färbung augenblicklich in sehr typischer Weise in ein tiefes Indigoblau um, das eine starke Bande im Gelb und Grün des Spektrums erkennen läßt. Diese Reaktion zeigt sich, was anscheinend bisher nicht bekannt war, bei der Glykuronsäure in analoger Weise.

Galakturonsäure gibt die Aldehyd-Reaktionen mit Diazobenzolsulfonsäure und Benzolsulfhydroxamsäure sehr deutlich. Fuchsin-schweflige Säure wird sowohl von fester als von gelöster Galakturonsäure schon in kurzer Zeit in charakteristischer Weise stark violettrot gefärbt. Die Färbungen erfolgen mit verschieden bereiteter fuchsin-schwefliger Säure, auch solcher, die schweflige Säure stark im Überschuß enthält, sind also nicht mit den Färbungen zu verwechseln, die Villiers und Fayolle<sup>24)</sup> mit besonders sorgfältig ohne Überschuß an schwefliger Säure hergestellten Lösungen allgemein an Aldosen beobachtet haben. Für die Anstellung der Reaktion hat sich am günstigsten die nach v. Fellenberg<sup>25)</sup> bereitete Lösung erwiesen, die 5 g Fuchsin, 12 g kryst. Natriumsulfit und 100 ccm  $n/1$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zum Liter in Wasser gelöst, enthält, da sie mit Galakturonsäure schon in sehr kurzer Zeit sehr starke Färbungen ergibt, während reine Glykose damit erst nach stundenlangem Stehen nur schwach reagiert. Bei Ausführung dieser Versuche<sup>26)</sup> haben sich sehr bemerkenswerte Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Galakturonsäure ergeben. Wenn man äquimolekulare Mengen der beiden Modifikationen, also etwa 0.11 g  $\alpha$ -Galakturonsäure und 0.10 g  $\beta$ -Galakturonsäure, in je 5 ccm fuchsin-schwefliger Säure direkt in der Kälte schnell unter

<sup>23)</sup> J. A. Mandel und C. Neuberg, *Biochem. Ztschr.* **13**, 148 [1908]. — C. Neuberg und Saneyoshi, *Biochem. Ztschr.* **36**, 56 [1911]. — van der Haar, *Monosaccharide und Aldehydsäuren*, Berlin 1920, S. 55—58.

<sup>24)</sup> *Bull. Soc. chim. France* [3] **11**, 641 [1894]. <sup>25)</sup> *Biochem. Ztschr.* **85**, 63 [1919].

<sup>26)</sup> Hrn. Dipl.-Ing. Schwemer danken wir für die geschickte Mithilfe bei diesen Versuchen.

Schütteln löst und in verschlossenen Reagensgläsern jede Lösung für sich aufbewahrt, so tritt bei der  $\alpha$ -Galakturonsäure schon in 30–40 Sekunden nach der Auflösung eine deutliche violettrote Färbung auf, während bei der  $\beta$ -Galakturonsäure unter sonst gleichen Bedingungen eine wahrnehmbare Anfärbung regelmäßig erst volle 2 Min. später erfolgt. Die Färbung der beiden Lösungen nimmt dann rasch zu, aber der Farbton der  $\beta$ -Galakturonsäure bleibt vorläufig deutlich hinter dem der  $\alpha$ -Galakturonsäure zurück, die in etwa 15–20 Min. ihre maximale Farbtiefe erreicht. Erst nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. zeigen sich beide Lösungen ungefähr gleich stark violettrot gefärbt. Die Schnelligkeit der Anfärbung einerseits und die Verzögerung im Auftreten der Färbung andererseits erscheint verständlich, wenn man annimmt, daß die  $\alpha$ -Galakturonsäure eine freie Aldehyd-Gruppe in Hydrat-Form, die  $\beta$ -Galakturonsäure dagegen eine durch eine halbacetalartig gebundene Sauerstoff-Brücke maskierte Aldehyd-Gruppe aufweist. Im Augenblick der Auflösung ist dann bei der  $\alpha$ -Form die höchste Aldehyd-Konzentration vorhanden, so daß sie sehr schnell die fuchsin-schweflige Säure rötet, während bei der  $\beta$ -Form die Konzentration an freiem Aldehyd im Moment der Auflösung gleich Null ist und die Anfärbung erst viel später und langsamer in dem Maße erfolgen kann, wie die  $\beta$ -Säure sich in die  $\alpha$ -Säure umlagert. Konform mit den Beobachtungen der Mutarotation der  $\beta$ - und  $\alpha$ -Säure, wobei der hauptsächliche Anstieg oder Abfall der Drehung schon in etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. erfolgt und dann nur noch eine schwache Zu- oder Abnahme bis zur maximalen resp. minimalen Drehung in den folgenden  $1\frac{1}{2}$  Stdn. eintritt, wird das Gleichgewicht der Färbungen der beiden Säure-Lösungen schon im wesentlichen in  $\frac{1}{2}$  Stde. erreicht und nimmt dann nur noch sehr wenig zu. Auch unter Luft-Abschluß zeigen sich die mit den beiden Formen der Galakturonsäure schließlich erhaltenen Färbungen nur einige Stunden beständig und verblassen dann langsam, so daß am nächsten Tage meist nur eine sehr schwache Farbtönung noch vorhanden oder die Lösung ganz farblos geworden ist.

Die bisher dargestellten Metallsalze der Galakturonsäure sind zumeist in Wasser löslich und mit Alkohol fällbar. Mit überschüssiger Natron- oder Kalilauge färben sich Lösungen von Galakturonsäure in der Kälte nicht. Beim Kochen der stark alkalischen Lösungen tritt starke Gelbfärbung und Zersetzung der Aldehydsäure auf. Wurden ähnlich wie bei der Tetra-galakturonsäure a und b 0.6160 g reine  $\alpha$ -Galakturonsäure  $C_6H_{10}O_7, H_2O$ , in 100 ccm 2-proz. Natronlauge gelöst, unter  $CO_2$ -Abschluß auf dem Wasserbade 7 Stdn. bei  $80^\circ$  erhitzt, so war die ursprüngliche Reduktion verschwunden, und außer den zur anfänglichen Neutralisation der Säure erforderlichen 29.0 ccm  $n_{10}$ -NaOH waren noch 46.0 ccm  $n_{10}$ -NaOH absorbiert worden. Für 1 g  $C_6H_{10}O_7, H_2O$  wurden also im ganzen zur Neutralisation der beim Abbau der Galakturonsäure entstehenden Säuren 74.7 ccm  $n_{10}$ -NaOH verbraucht. Auf Zusatz von überschüssigem Kalk- oder Barytwasser bleiben die Lösungen von reiner Galakturonsäure klar und farblos. Erhitzt man aber diese Lösungen, so trüben sie sich bald, und es scheiden sich bei weiterem Kochen eigelb gefärbte, flockige Niederschläge ab, die aus Ca- oder Ba-Salzen von Zersetzungsprodukten der Galakturonsäure bestehen. Mit Bleiacetat wird Galakturonsäure aus ihren wäßrigen Lösungen nicht gefällt. Mit Bleiessig entsteht ein weißer, feinflockiger Niederschlag, der sich im Überschuß des Fällungsmittels wieder vollständig löst.

Oxydation der *d*-Galakturonsäure mit Hypojodit.

Die Galakturonsäure läßt sich wie eine Aldose nach Willstätter und Schudel<sup>27)</sup> mit Hypojodit oxydieren und verbraucht dabei die für eine CHO-Gruppe berechnete Jod-Menge.

0.1587 g  $\alpha$ -Galakturonsäure,  $C_6H_{10}O_7$ ,  $H_2O$ , wurden, in 10 ccm Wasser gelöst, mit 28.25 ccm  $n/_{10}$ -Jod-Lösung versetzt. Nach Zutropfen von 35.0 ccm  $n/_{10}$ -NaOH wurde die Mischung 20 Min. stehen gelassen und dann mit  $n/_{10}$ - $H_2SO_4$  gegen Lackmus neutralisiert. Auf Zugabe von Stärkelösung waren 13.2 ccm  $n/_{10}$ -Thiosulfat-Lösung zur Rücktitration erforderlich. Es waren also zur Oxydation 15.05 ccm  $n/_{10}$ -Jod-Lösung verbraucht worden, während sich für 1 CHO 15.00 ccm berechnen.

Oxydation der *d*-Galakturonsäure zu Schleimsäure.

1.) 0.50 g  $\alpha$ -Galakturonsäure,  $C_6H_{10}O_7$ ,  $H_2O$ , wurden in einem kleinen Bechergläschen in 6 ccm Salpetersäure vom spezif. Gew. 1.15 gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade auf 2 ccm innerhalb von 5 Stdn. eingengt. Nach Stehen über Nacht saugte man die ausgeschiedenen Krystalle ab, wusch sie mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther nach und trocknete sie bei  $110^{\circ}$ . Ausbeute 0.38 g reinweiße Schleimsäure vom Schmp.  $214^{\circ}$ , d. h. 77% der Theorie.

0.3726 g der trocknen Schleimsäure neutralisierten gegen Phenol-phthalein 35.05 ccm  $n/_{10}$ -NaOH, während sich theoretisch 35.5 ccm berechnen.

2.) 0.50 g  $\alpha$ -Galakturonsäure,  $C_6H_{10}O_7$ ,  $H_2O$ , wurden in 100 ccm  $H_2O$  gelöst mit 5 ccm Brom versetzt und die Mischung in einer mit Glasstöpsel verschlossenen Flasche unter häufigem Umschütteln bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Schon am nächsten Tage schieden sich aus der Lösung Krystalle von Schleimsäure ab, deren Menge dann weiterhin immer mehr zunahm. Nach 10 Tagen hatte sich eine starke Schicht von Krystallen abgesetzt. Das überschüssige Brom wurde nunmehr durch einen Luftstrom aus der Flüssigkeit verjagt, die ausgeschiedene Schleimsäure abgesaugt, mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und bei  $110^{\circ}$  getrocknet: 0.40 g Schleimsäure. Aus den vereinigten Filtraten und Waschwässern ergab sich beim Verdampfen nach starkem Abkühlen, Absaugen und Trocknen noch eine zweite Krystallisation von 0.08 g Schleimsäure. Im ganzen wurden also 0.48 g reine Schleimsäure entspr. 98% d. Th. gewonnen. Schmp.  $213 - 214^{\circ}$ .

0.1794 g Sbst. neutralisierten 17.1 ccm  $n/_{10}$ -NaOH (ber. 17.1 ccm).

Ein Teil der Schleimsäure wurde in Ammoniak gelöst mit überschüssiger Salzsäure versetzt und die Lösung bis zur Krystallisation stark eingengt. Die ausgeschiedene Schleimsäure wurde nach gründlichem Waschen getrocknet und analysiert.

0.1887 g Sbst.: 0.2362 g  $CO_2$ , 0.0827 g  $H_2O$ .

$C_6H_{10}O_8$ . Ber. C 34.29, H 4.76. Gef. C 34.14, H 4.90.

Furfurol aus *d*-Galakturonsäure.

Reine, im Vakuum über  $H_2SO_4$  bis zur Konstanz getrocknete  $\alpha$ -*d*-Galakturonsäure,  $C_6H_{10}O_7$ ,  $H_2O$ , wurde in verschiedenen Mengenverhältnissen genau nach den Vorschriften der Krüger-Tollens-Kröberschen Phloroglucin-Methode<sup>28)</sup> mit 12-proz. Salzsäure destilliert und das schließlich

<sup>27)</sup> B. 51, 780 [1918].

<sup>28)</sup> van der Haar, Monosaccharide und Aldehydsäuren [1920], S. 63.

erhaltene Furfurol-Phloroglucid nach dem Trocknen jedesmal zur Wägung gebracht.

Angewandt g $C_6H_{10}O_7, H_2O$	entspr. g $C_6H_{10}O_7$	Erhalten g Furfurol- Phloroglucid	1 Tl. Furfurol-Phloroglucid entspricht Tln. Galakturonsäure, $C_6H_{10}O_7$
0.2000	0.1830	0.0688	2.660
0.3376	0.3089	0.1170	2.640
0.3468	0.3173	0.1208	2.627
0.5009	0.4584	0.1741	2.633

Im Durchschnitt entspricht also 1 Teil Furfurol-Phloroglucid 2.64 Tln. *d*-Galakturonsäure,  $C_6H_{10}O_7$ , ein Faktor, der bei der Bestimmung von Pentosen neben Galakturonsäure künftig zu berücksichtigen sein wird.

Bemerkenswert erscheint, daß in jedem Falle aus dem erhaltenen trocknen Furfurol-Phloroglucid mit 96-proz. Alkohol bei 60° eine dunkelbräunliche, amorphe Substanz zu extrahieren war, deren Menge in den vorstehenden Versuchen zwischen 1.08—1.84%, auf Phloroglucid berechnet, schwankte. Wie wir schon in unseren früheren Arbeiten<sup>1)</sup> betont haben, kann durch dieses Zersetzungsprodukt der Galakturonsäure unter Umständen ein tatsächlich nicht vorhandener Gehalt an Methyl-pentosen vorgetäuscht werden.

#### Abspaltung von Kohlendioxyd aus *d*-Galakturonsäure.

Nach der Methode von Tollens-Lefèvre<sup>12)</sup> wurden beide Formen der *d*-Galakturonsäure mit 12-proz. Salzsäure 8 Stdn. erhitzt und das dabei abgespaltene Kohlendioxyd gewogen. Die Substanz war jedesmal vorher im Vakuum über  $H_2SO_4$  vollständig getrocknet worden.

$\alpha$ -Galakturonsäure: 0.1551 g Sbst.: 0.0326 g  $CO_2$ . — 0.3215 g Sbst.: 0.0654 g  $CO_2$ .

$C_6H_{10}O_7, H_2O$  (212). Ber.  $CO_2$  20.75. Gef.  $CO_2$  21.02, 20.34.

$\beta$ -Galakturonsäure: 0.4937 g Sbst.: 0.1099 g  $CO_2$ .

$C_6H_{10}O_7$  (194). Ber.  $CO_2$  22.68. Gef.  $CO_2$  22.26.

#### Salze der *d*-Galakturonsäure.

Natriumsalz,  $C_6H_9O_7Na$ : 0.5 g  $\beta$ -Galakturonsäure,  $C_6H_{10}O_7$ , wurden in 100 ccm 96-proz. Alkohol unter Erwärmen gelöst und in die abgekühlte Lösung unter Rühren 25.0 ccm (statt der berechneten 25.8 ccm) einer alkoholischen  $n/10$ -NaOH-Lösung (96-proz. Alkohol) eingetragen. Es fiel ein schneeweißer, mikrokristalliner Niederschlag von galakturonsaurem Natrium, der abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und fein zerrieben im Vakuum über  $H_2SO_4$  getrocknet wurde. Ausbeute 0.45 g reinweißes Natriumgalakturonat. Das Salz enthielt kein Krystallwasser und entsprach der Zusammensetzung  $C_6H_9O_7Na$ .

0.3758 g Sbst.: 0.1219 g  $Na_2SO_4$ .

$C_6H_9O_7Na$ . Ber. Na 10.65. Gef. Na 10.52.

Zur Bestimmung der spezif. Drehung wurde 0.1305 g trocknes Natriumsalz in 10.0 ccm  $H_2O$  gelöst. Klare, farblose Lösung;  $l = 2$ ,  $c = 1.305$ :  $\alpha_D^{22} = +0.94^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{22} = +36.02^\circ$ . Das Salz zeigte keine Mutarotation.

0.27 g Natriumsalz in 50 ccm  $H_2O$  gelöst;  $c = 0.54$ :  $\Delta = 0.082^\circ$ .

$C_6H_9O_7Na$ . Ber. Mol.-Gew. 216. Gef. Mol.-Gew. 109.

Infolge der weitgehenden Dissoziation des Salzes wurde nur die Hälfte des theoretisch berechneten Molekelgewichts gefunden.

Es gelang nicht, das Salz aus seiner wäßrigen Lösung in Krystallform zu gewinnen. Bei vorsichtigem Einengen der Lösung wurde immer nur eine spröde, gelatine-artige Masse erhalten.

#### Cinchoninsalz der *d*-Galakturonsäure.

1.3 g Cinchonin (Kahlbaum) wurden in 60 ccm 96-proz. Alkohol unter Erwärmen auf dem Wasserbade klar gelöst und hierzu eine Auflösung von 1.0 g  $\alpha$ -Galakturonsäure,  $C_6H_{10}O_7$ ,  $H_2O$ , in 20 ccm heißem 96-proz. Alkohol gefügt. Die neutral reagierende alkoholische Mischung engte man auf dem Wasserbade auf etwa 20 ccm ein. Nach Stehen über Nacht und Reiben krystallisierte bald ein fast farbloses Cinchoninsalz, von dem man nach dem Abfiltrieren, Waschen und Trocknen 2.0 g erhielt. 1.85 g dieses Salzes wurden zur vollständigen Reinigung in 150 ccm 96-proz. Alkohol unter Kochen gelöst und die klar filtrierte Lösung im Vakuum auf 50 ccm konzentriert. Das nach längerem Stehen krystallisierte Salz ergab, abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum über  $H_2SO_4$  getrocknet, 1.58 g Cinchoninsalz der *d*-Galakturonsäure in Form von schneeweißen, feinen Nadelchen, die sich bei  $176^\circ$  bräunen und bei  $178^\circ$  scharf unter Aufschäumen und Zersetzung schmelzen. Die Zusammensetzung des Salzes entspricht der Formel  $C_6H_{10}O_7$ ,  $C_{19}H_{22}N_2O$ ,  $H_2O$ .

0.1387 g Sbst.: 0.3005 g  $CO_2$ , 0.0860 g  $H_2O$ . — 0.1438 g Sbst.: 0.3131 g  $CO_2$ , 0.0848 g  $H_2O$ .

$C_6H_{10}O_7$ ,  $C_{19}H_{22}N_2O$ ,  $H_2O$  (506). Ber. C 59.29, H 6.72.

Gef. „ 59.09, 59.38, „ 6.94, 6.60.

Zur Krystallwasser-Bestimmung wurden 0.3771 g im Vakuum über  $H_2SO_4$  getrocknetes Cinchoninsalz im Vakuum über  $P_2O_5$  bei  $78^\circ$  im ganzen 12 Stdn. getrocknet, wobei 0.0124 g  $H_2O$  entwichen.

$C_6H_{10}O_7$ ,  $C_{19}H_{22}N_2O$ ,  $H_2O$ . Ber.  $H_2O$  3.56. Gef.  $H_2O$  3.29.

Für die Ermittlung der spezif. Drehung wurde 0.1000 g des krystallwasserhaltigen Cinchoninsalzes in 10.0 ccm  $H_2O$  unter schwachem Erwärmen gelöst;  $l = 2$ ,  $c = 1.0$ :  $\alpha_D^{20} = +2.78^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +139.0^\circ$ .

Zur Bestimmung des Alkaloid-Gehaltes löste man 0.5676 g reines trocknes Cinchoninsalz der Galakturonsäure unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade in 50 ccm  $H_2O$  und versetzte die Lösung nach dem Abkühlen mit 10 ccm 10-proz. wäßrigem Ammoniak. Das ausgefallene, reinweiße Cinchonin wurde auf ein gewogenes Glasfilter abgesaugt, mit wenig eiskaltem verd. Ammoniak, dann mit kaltem Wasser gewaschen, erst im Vakuum über  $H_2SO_4$  und darauf bei  $110^\circ$  getrocknet. Zurückgewonnen wurden 0.3291 g Cinchonin vom Schmp.  $258^\circ$ . Aus der angewandten Menge des Salzes berechnet sich 0.3298 g Cinchonin.

Um auch den Galakturonsäure-Anteil des Cinchoninsalzes festzustellen, wurde das gesammelte Filtrat des ausgeschiedenen Cinchonins zusammen mit den Waschwässern im Vakuum auf ein kleines Volumen eingeengt, mit 10 ccm  $n_{10}$ - $H_2SO_4$  angesäuert und mit Wasser auf 50 ccm aufgefüllt. Die Lösung drehte im 2-dm-Rohr  $+0.49^\circ$ . Unter Annahme einer Enddrehung für  $C_6H_{10}O_7$ ,  $H_2O$  von  $[\alpha]_D = +50.0^\circ$  würde sich  $c = 0.49$  berechnen, woraus ein Gehalt von 0.245 g Galakturonsäure,  $C_6H_{10}O_7$ ,  $H_2O$ , im Filtrat des Cinchonins zu folgern wäre, während sich, aus der Formel des Salzes berechnet, 0.238 g ergeben würde.

#### Brucinsalz der *d*-Galakturonsäure.

0.5 g  $\alpha$ -Galakturonsäure,  $C_6H_{10}O_7$ ,  $H_2O$ , wurden in 30 ccm  $H_2O$  gelöst und die Lösung unter Erwärmen auf dem Wasserbade portionsweise mit

1 g Brucin versetzt, bis sie gerade schwach alkalisch reagierte. Von wenig ungelösten Flocken filtrierte man ab, engte das Filtrat auf dem Wasserbade auf etwa 10 ccm ein und versetzte es nach dem Abkühlen mit 100 ccm Aceton. Das krystallinisch ausgeschiedene Brucinsalz wurde abfiltriert, mit Aceton gewaschen und getrocknet. Die so erhaltenen 1.35 g Krystalle löste man erneut in 15 ccm  $H_2O$ , entfärbte die Lösung mit wenig Kohle auf dem Wasserbade und fällte sie mit überschüssigem Aceton. Die abgesaugte Krystallmasse ergab nach dem Waschen mit Aceton und Äther und nach dem Trocknen im Vakuum über  $H_2SO_4$  1.05 g Brucinsalz der Galakturonsäure in Form von feinen, farblosen Nadelchen, die erhitzt sich oberhalb  $170^0$  bräunlich färben und bei  $180^0$  unter Schäumen und Zersetzung schmelzen. Die Verbindung stimmt auf die Formel  $C_{23}H_{26}N_2O_4, C_6H_{10}O_7, H_2O$ , die auch Ohle und Berend<sup>17)</sup> für das Brucinsalz der von ihnen synthetisch dargestellten Galakturonsäure annehmen.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über  $H_2SO_4$  getrocknet.

0.1371 g Sbst.: 0.2872 g  $CO_2$ , 0.0794 g  $H_2O$ .

$C_{23}H_{26}N_2O_4, C_6H_{10}O_7, H_2O$  (606). Ber. C 57.43, H 6.27. Gef. C 57.13, H 6.48.

Zur Bestimmung der spezif. Drehung wurden 0.3830 g trocknes Brucinsalz in 10.0 ccm  $H_2O$  unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst;  $c = 3.83$ ,  $l = 2$ :  $\alpha_D^{20} = -0.59^0$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -7.70^0$ .

Für das Brucinsalz der synthetischen Galakturonsäure fanden Ohle und Berend den Schmp.  $189^0$  und  $[\alpha]_D^{20} = -7.5^0$ .

#### Morphinsalz der *d*-Galakturonsäure.

Zu einer heißen Lösung von 0.71 g Morphin in 30 ccm 96-proz. Alkohol wurde eine Lösung von 0.5 g  $\alpha$ -Galakturonsäure,  $C_6H_{10}O_7, H_2O$ , in 20 ccm 96-proz. Alkohol gesetzt und das Gemisch auf dem Wasserbade auf etwa 20 ccm eingengt. Die Flüssigkeit trübt sich, und es bildet sich beim Abkühlen eine ölige Emulsion, die bald krystallinisch erstarrt. Nach längerem Stehen wurden die Krystalle abgesaugt; sie gaben nach dem Waschen mit Alkohol und Äther und Trocknen 1.2 g noch schwach grau gefärbtes Morphinsalz. 1.0 g dieses Salzes wurde fein gepulvert in 50 ccm 96-proz. Alkohol in der Wärme gelöst, die Lösung klar filtrierte und das hellgelbe Filtrat auf etwa 30 ccm konzentrierte. Die nach dem Abkühlen sich langsam abscheidenden Krystalle lieferten, abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen, 0.82 g reines Morphinsalz der *d*-Galakturonsäure in feinen weißen Nadelchen, die nach dem Trocknen im Vakuum über  $H_2SO_4$  kein Krystallwasser enthielten. Beim Erhitzen beginnen sie sich bei  $158^0$  leicht zu bräunen, sintern von  $160^0$  an und schmelzen bei  $162-163^0$  unter Aufschäumen und Zersetzung. Die vakuum-trockene Verbindung zeigt die Zusammensetzung  $C_{17}H_{19}NO_3, C_6H_{10}O_7$ .

0.1160 g Sbst.: 0.2448 g  $CO_2$ , 0.0682 g  $H_2O$ .

$C_{17}H_{19}NO_3, C_6H_{10}O_7$ . Ber. C 57.62, H 6.05. Gef. C 57.55, H 6.58.

Zur Bestimmung der spezif. Drehung wurden 0.1167 g Substanz in 10.0 ccm  $H_2O$  gelöst, in dem sie sich leicht lösen;  $c = 1.167$ ,  $l = 2$ :  $\alpha_D^{20} = -1.32^0$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -56.6^0$ .

Bestimmung der Galakturonsäure in Pektinstoffen nach der Methode von Tollens-Lefèvre.

Wie die zahlreichen Beispiele der vorliegenden Arbeit zeigen, haben wir die zuerst von Tollens und Lefèvre<sup>12)</sup> für die Glykuronsäure ausge-

arbeitete Methode der  $\text{CO}_2$ -Abspaltung durch Erhitzen mit 12-proz. Salzsäure mit gutem Erfolge für die Bestimmung der Galakturonsäure in Pektinstoffen und ihren Spaltprodukten verwerten können. Wir benutzten dabei im wesentlichen die von van der Haar<sup>29)</sup> vorgeschlagene Verbesserung der Apparatur und des Arbeitsverfahrens. Eine Abänderung wurde nur in der Hinsicht vorgenommen, daß wir den Erhitzungskolben mit einem Glaschliff-Stopfen versehen, in dem das Luft-Einleitungsrohr zusammen mit einem kurzen Energie-Kühler für den Rückfluß eingeschmolzen war. Außerdem hat es sich als wichtig herausgestellt, die von den früheren Autoren auf  $3\frac{1}{2}$ –4 Stdn. bemessene Destillationsdauer auf 8–10 Stdn. im ganzen auszudehnen, da bei dem Rauminhalt unserer Apparatur meist erst in dieser Zeit die vollständige Abspaltung des Kohlendioxyds und seine restlose Über-treibung in den vorgelegten Kaliapparat gelang. Zum Auffangen des  $\text{CO}_2$  haben Nanji<sup>30)</sup> und seine Mitarbeiter Barytwasser vorgeschlagen, von dem sie nach Beendigung des Versuches einen aliquoten Teil zurücktitrieren, um aus diesen Werten die abgespaltene Menge  $\text{CO}_2$  zu berechnen. Wir haben diese Methode weniger bewährt gefunden, da bei dieser Art der Bestimmung durch die notwendige Multiplikation mit hohen Faktoren die Endwerte mit beträchtlichen Fehlern belastet werden.

Die von uns mit der Methode von Tollens-Lefèvre erhaltenen Resultate stimmen durchschnittlich mit einer Genauigkeit von 0.1–0.2%  $\text{CO}_2$  mit der Theorie überein. Wir können uns daher der Ansicht E. Schmidts<sup>31)</sup>, daß die Tollens-Lefèvresche Methode für die Polysaccharid-Chemie unbrauchbar sei, soweit die Pektinstoffe in Frage kommen, nicht anschließen.

Die Brauchbarkeit der Methode in der von uns gewählten Ausführungsform zeigen die folgenden Versuche, bei denen 0.3800 g reine aschen-freie Tetra-galakturonsäure a, die im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  bei  $78^\circ$  vollständig getrocknet war, im ganzen 10 Stdn. mit 100 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.06 erhitzt und von der 4. Stde. an alle 2 Stdn. das Erhitzen unterbrochen wurde, um das jedesmal bis dahin abgespaltene  $\text{CO}_2$  zu bestimmen.

Erhitzungs- dauer in Stdn.	Abgespaltene g $\text{CO}_2$	entspr. Proz. $\text{CO}_2$	Gef. Proz. der angewandten Tetra-galakturonsäure, $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_{24}$
4	0.0760	20.00	80.00
6	0.0913	24.03	96.12
8	0.0940	24.74	98.96
10	0.0947	24.92	99.68

Daß die Gegenwart von Arabinose und Galaktose die Resultate der Uronsäure-Bestimmung nur unwesentlich beeinflusst, geht aus den folgenden Versuchen hervor, bei denen unter sonst gleichen Bedingungen 0.3348 g Tetra-galakturonsäure a zusammen mit 0.1 g Arabinose und 0.1 g

<sup>29)</sup> van der Haar, a. a. O., S. 71–75.

<sup>30)</sup> D. R. Nanji, F. J. Paton u. A. R. Ling, Journ. Soc. chem. Ind. **44**, 253 [1925].

<sup>31)</sup> E. Schmidt, K. Meinel u. E. Zintl, B. **60**, 503 [1927].

Galaktose, d. h. also mit Mengen dieser Zucker, wie sie ungefähr auch in der Pektinsäure vorkommen, mit Salzsäure erhitzt wurden.

Erhitzungs- dauer in Stdn.	Abgespaltene g CO <sub>2</sub>	entspr. Proz. CO <sub>2</sub>	Gef. Proz. der angewandten Tetra-galakturonsäure, C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> O <sub>24</sub>
4	0.0720	21.50	86.00
6	0.0795	23.75	95.00
8	0.0825	24.64	98.56
10	0.0826	24.67	98.68

Bei der mehrfachen Unterbrechung der Versuche in den obigen Fällen ließ sich naturgemäß ein kleiner Verlust an CO<sub>2</sub> nicht ganz vermeiden. Bei ununterbrochenem 8—10-stdg. Erhitzen wurde stets eine noch günstigere Übereinstimmung der Resultate mit der Theorie beobachtet, so daß man im allgemeinen mit 8-stdg. Versuchsdauer auskommt.

Die Tollens-Lefèvresche Methode eignet sich besonders auch für die Untersuchung des Verlaufes der Hydrolyse von Hydrato-Pektin und Pektinsäure, sowie der dabei erhaltenen Spaltprodukte auf ihren Gehalt an Uronsäure und auf ihre Reinheit.

Für die folgenden Versuche wurde ein aus Zuckerrüben-Trockenschnitzeln gewonnenes Hydrato-Pektin angewandt, das, aus der CO<sub>2</sub>-Abspaltung nach Tollens-Lefèvre berechnet, luft-trocken (7.53% H<sub>2</sub>O) 50.35% Galakturonsäure C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>, und bei 110° getrocknet 54.45% Galakturonsäure enthielt. 100 g dieses luft-trocknen Hydrato-Pektins wurden in der früher beschriebenen Weise mit 500 ccm 5-proz. Salzsäure 5 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, der entstandene hellbraune Niederschlag nach längerem Abkühlen abfiltriert, mit Wasser und Alkohol gründlich gewaschen, 2-mal mit Alkohol ausgekocht und dann an der Luft getrocknet. Ausbeute 30.0 g luft-trockne, rohe, schwach grau gefärbte Tetra-galakturonsäure a.

Die vereinigten salzsauren Filtrate dieser Verbindung ergaben, im Vakuum bei 35° auf 100 ccm eingeengt und in  $\frac{3}{4}$  l Alkohol eingetragen, einen hellbraunen Niederschlag, der abfiltriert, mit Alkohol und Äther wiederholt gewaschen und an der Luft getrocknet wurde. Ausbeute 17.6 g luft-trockne rohe, schwach gelblich gefärbte Tetra-galakturonsäure b.

Aus den Filtraten dieser Säure vertrieb man durch Einengen im Vakuum den Alkohol, neutralisierte die zurückbleibende salzsaure Lösung mit Calciumcarbonat und fällte das Filtrat mit der 5-fachen Menge Alkohol. Das ausgefallene Ca-Salz wurde abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 9.7 g luft-trocknes, bräunlich gefärbtes, noch unreines Calciumsalz der *d*-Galakturonsäure.

Von jedem der drei Rohprodukte wurde ein Teil nach Tollens-Lefèvre mit 12-proz. Salzsäure 8 Stdn. destilliert und aus der abgespaltene Menge CO<sub>2</sub> durch Multiplikation mit dem Faktor 4.4 der Gehalt an Galakturonsäure C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> darin berechnet. Das zuletzt erhaltene alkoholische Filtrat des Calciumsalzes wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser zu 100 ccm gelöst, 20 ccm dieser Lösung mit Wasser auf 68.5. ccm gebracht,

mit 31,5 ccm 38-proz. Salzsäure versetzt und nach Tollens-Lefèvre behandelt. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die gesamten Resultate:

Erhaltene Rohausbeute in g luft-trockner Substanz		Daraus nach Tollens-Lefèvre abgespaltene Proz. CO <sub>2</sub>	entspr. Proz. Galakturonsäure, C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub>	entspr. Gesamtausbeute an Galakturonsäure, C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub> , in g
Tetra-galakturonsäure a ...	30.0	20.63	90.8	27.24
Tetra-galakturonsäure b ...	17.6	15.59	68.6	12.07
Ca-Salz der <i>d</i> -Galakturonsäure .....	9.7	9.23	40.6	3.94
Restfiltrat .....		0.8805 g	3.87 g	3.87

Gefunden Gesamtgehalt an Galakturonsäure im angewandt. Hydrato-Pektin 47.12 g

Nach der ursprünglichen Analyse in 100 g Hydrato-Pektin vorhanden 50.35 g. Folglich beträgt der scheinbare Verlust an Galakturonsäure 3.23 g = 6.42 % der Gesamtmenge.

#### Dissoziationskonstanten und Dissoziationsgrad der *d*-Galakturonsäure und Tetra-galakturonsäure a.

Aus den in üblicher Weise in verschiedener Verdünnung bei 25° ausgeführten Bestimmungen der spezif. Leitfähigkeit<sup>32)</sup> ergaben sich als Werte für die

Dissoziationskonstante der

$$\begin{aligned} \beta\text{-}d\text{-Galakturonsäure, C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7 \dots & 3.04 \cdot 10^{-4} \\ \text{Tetra-galakturonsäure a, C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_{24} & 1.48 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

Daraus berechnen sich folgende Zahlen für den Dissoziationsgrad und p<sub>H</sub>:

	Konzentration der Lösung n	Dissoziationsgrad in Proz.	p <sub>H</sub>	
			ber.	gef.
<i>d</i> -Galakturonsäure, C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub> ...	0.05	8.0	2.50	2.45
Tetra-galakturonsäure a .....	0.02	10.2	2.88	2.8
<i>d</i> -galakturonsaures Natrium ..	0.025	77.7	—	—
tetra-galakturonsaures Natrium	0.02	72.2	—	—

Die berechneten p<sub>H</sub>-Zahlen stimmten mit den nach Walpole und Michaelis und elektrometrisch gemessenen gut überein.

\* \* \*

Die vorliegenden Untersuchungen sind zum Teil durch Überlassung von einzelnen Apparaten seitens der Notgemeinschaft der Deutschen

<sup>32)</sup> Bei der Ausführung dieser Bestimmungen hat uns Hr. Prof. Dr. Walter Herz (Breslau) in wirksamster Weise durch Hergabe der Apparatur und wertvolle Ratschläge unterstützt, wofür wir ihm auch an dieser Stelle bestens danken.

Wissenschaft unterstützt worden, der wir hierfür unseren verbindlichsten Dank aussprechen. Wir sind auch der Justus-Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts für das dem einen von uns (Schubert) gewährte Arbeits-Stipendium zu großem Danke verpflichtet.

**320. Richard Willstätter, Heinrich Kraut und Karl Lobinger: Zur Kenntnis der Monokieselsäure und Dikieselsäure. (XII. Mitteilung<sup>1</sup>) über Hydrate und Hydrogele.)**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.

(Eingegangen am 17. Juli 1929.)

Unsere ersten Angaben über Monokieselsäure und Oligokieselsäuren sind in einigen Beziehungen zu ergänzen. Durch Abkürzung der Versuchsdauer bei der Darstellung und durch genauere Einstellung der für die Beständigkeit der Monokieselsäure günstigsten Acidität der Lösung gelingt es, die Monokieselsäure viel reiner als in unseren ersten Versuchen zu gewinnen ( $M = 62$ , ber. auf  $\text{SiO}_2$ , anstatt theoret. 60). Dadurch wird es möglich, ihre Kondensation in wäßrigen Lösungen von verschiedenen Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen zu untersuchen. Es gilt sowohl für Monokieselsäure wie für die folgenden Glieder der Reihe, daß die Beständigkeit durch die Acidität der Lösung bestimmt wird, und zwar hängt bei Mono- und Dikieselsäure die Beständigkeit von der Acidität in ungleicher Weise ab. Darin stimmen aber die beiden Säuren überein, daß sie bei schwach saurer Reaktion am beständigsten sind, und daß sie sich von annähernd neutraler Reaktion bis zu beginnend alkalischer ( $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ ) am schnellsten kondensieren. Es hat sich gezeigt, daß die Abhängigkeit vom  $p_{\text{H}}$  eine viel weitergehende bei der Monokieselsäure ist: der Unterschied in ihrer Beständigkeit bei stärker saurer und schwach saurer Reaktion ist sehr groß. In  $n/2$ -salzsaurer Lösung, nämlich bei der durch Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid ohne Gegenwart von Silberoxyd bedingten Acidität, ist die Dikieselsäure verhältnismäßig haltbar, während die Monosäure so gar nicht zu fassen war. Bei sehr geringem Chlorwasserstoff-Gehalt ( $n/700$ ) hingegen zeigt die Monokieselsäure größere Beständigkeit, und die Kondensation der Dikieselsäure erfolgt vergleichsweise rascher. Die Angabe in unserer vorigen Mitteilung, daß die weitere Kondensation der Dikieselsäure langsamer verlaufe als die des Anfangsgliedes, gilt also nur für die beträchtlich sauren Lösungen. Die Kondensation der Dikieselsäure zur Tetrasäure erfordert unter gewissen Bedingungen ( $n/700\text{-HCl}$ ) nur ebensoviele Zeit, unter anderen Verhältnissen ( $n/70\text{-HCl}$ ) 4-mal mehr Zeit als ihre Bildung; dabei ist ja die molare Konzentration in der zweiten Stufe nur halb so groß.

Das mit dem  $p_{\text{H}}$  der Lösung wechselnde Verhältnis der Geschwindigkeiten, mit dem Mono- und Dikieselsäure Kondensation erleiden, bedingt, daß die Kieselsäure-Lösungen, welche mittleren Molekulargewichten (z. B. 200—300) entsprechen, von verschiedener Natur sind. Nach unseren gleichmäßig ausgeführten neuen Bestimmungen verläuft bei den in verschiedenen sauren

<sup>1</sup>) Fortsetzung der IX. u. XI. Mitteilung, B. 58, 2462 [1925] und 61, 2280 [1928]; Druckfehler-Berichtigung zur XI. Mitt., S. 2290: statt  $(\text{SiO}_3\text{H}_2)_n\text{-(n-1)H}_2\text{O}$  lieB:  $(\text{SiO}_3\text{H}_2)_{2n}\text{-(n-1)H}_2\text{O}$ .