

Die freie Base hatte den Schmp. 215<sup>0</sup> und bestand die Mischprobe mit der bei 219<sup>0</sup> schmelzenden *iso*-Base I.

Durch Entbromung mit Natriumamalgam in 90-proz. Methanol gewann man das *iso*-Dihydro-strychnin annähernd rein. Schmp. 244<sup>0</sup> (Mischprobe).

*iso*-Benzyl-dihydro-strychnin (Dornow).

5 M.M. Benzyl-dihydro-strychnin wurden mit 25 ccm Methanol, die 0.5 g Natrium gelöst enthielten, auf dem Wasserbade eingengt. Dabei fiel die *iso*-Base aus, die man aus Methanol zu Nadeln umlöste. Schmp. 95<sup>0</sup> bis 100<sup>0</sup>, nach dem Trocknen um 130<sup>0</sup>.

$C_{28}H_{30}O_2N_2$  (426). Ber. C 78.88, H 7.05. Gef. C 78.35, H 7.27 (M.).  
 $[\alpha]_D^{20}$ :  $-1.00^{\circ} \times 200/1.62 \times 0.8 = -154^{\circ}$  (absol. Alkohol) I.),  $-146^{\circ}$  II.) 2. Kryst.,  $-150^{\circ}$  III.) 3. Kryst.

Das Jodmethylat bildet Nadeln vom Schmp. 290<sup>0</sup>, das analoge Derivat der Ausgangs-Base schmilzt gegen 310<sup>0</sup>.

Hrn. Dr. A. Dornow verdanken wir außer den letzten Versuchen auch einige Ergänzungen bei den vorangehenden.

#### 457. G. Schneider und M. Ziervogel: Über die Veresterung der Pektinstoffe, II. Mitteil.: Acetyl- und Formyl-pektin.

[Aus d. Institut für Chem. Technik d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]  
 (Eingegangen am 19. Oktober 1936.)

Das eingehende Studium der Nitrierung der Pektinstoffe sowie die Untersuchung der Eigenschaften des Nitro-pektins hat ergeben, daß die Pektinstoffe einen hochmolekularen, celluloseartigen Aufbau besitzen<sup>1)</sup>. Diese Erkenntnis war dadurch möglich geworden, daß durch die Nitrierung aus dem Wirrwarr der Pektinkomponenten das wesentliche Gerüst der Pektinstoffe als Ester, nämlich als Nitro-pektin, gewonnen werden konnte, das viel leichter osmotischen und viscosimetrischen Messungen zugänglich ist.

Dem Nitro-pektin sollen in vorliegender Arbeit andere Ester insbesondere Acetyl-pektin sowie Formyl-pektin gegenübergestellt werden, um so weitere Aufschlüsse über den Aufbau und die chemischen Eigenschaften der Pektinstoffe zu erhalten.

#### Acetyl-pektin.

Während bei der Nitrierung die Pektinstoffe in jeder Form, sei es als Hydratopektin, als Pektinsäure oder auch als Protopektin in die Esterform, das Nitro-pektin, übergeführt werden können, stehen der Acetylierung der Pektinstoffe große Schwierigkeiten im Wege. Diese beruhen einerseits auf dem kolloidalen Verhalten der Pektin-Gallerten, andererseits auf der Empfindlichkeit der Pektinstoffe gegen Eisessig. Fordert schon die Acetylierung der Cellulose eine gewisse Vorbehandlung der Produkte, um durch Quellung eine bessere Diffusion des Acetylierungsmittels und eine größere Reaktionsfähigkeit des Produktes zu erreichen, so ist die Acetylierung dieser gel-artigen Pektinstoffe noch mehr von der Vorbehandlung abhängig.

<sup>1)</sup> F. A. Henglein u. G. Schneider, B. **69**, 309 [1936].

Es mußte deshalb erwogen werden, in welcher Form die Pektinstoffe der Acetylierung zugeführt werden können, da die Pektinstoffe ja nicht frei vorkommen, sondern erst aus der Pflanze isoliert werden müssen. Als geeignetste Ausgangsprodukte haben sich zunächst Pektinfäden bzw. Pektin-Gallerten erwiesen, die in Alkohol koaguliert waren.

Klare Pektin-Lösungen, die durch mehrmaliges Umfällen mit 70-proz. Alkohol gereinigt sind, werden in 96-proz. Alkohol als möglichst feine Fäden koaguliert. Diese Pektinfäden werden durch Behandlung mit Äther von Wasser und Alkohol befreit und noch ätherfeucht verwendet. Eine völlige Trocknung wird wegen der Gefahr der Verhornung vermieden. Die Fäden werden mit Eisessig kurze Zeit vorgequollen.

Nach den Erfahrungen, die wir bei dem Studium des Nitro-pektins gemacht haben, war zu erwarten, daß Eisessig bei der Acetylierung ebenso wie die Schwefelsäure bei der Nitrierung den Abbau der Pektinstoffe fördert. Als Acetylierungsgemisch wurden mindestens 75 %, gewöhnlich aber 90—95 % Essigsäure-anhydrid und nur der Rest Eisessig verwendet. Die Acetylierung wurde mit den verschiedensten Katalysatoren, wie Schwefelsäure, Pyridin, Chlorzink, Überchlorsäure bei den verschiedensten Bedingungen untersucht. Durch Anwendung indifferenter Verdünnungsmittel wie Benzol, wurde ferner versucht, die Acetylierung schonender zu gestalten.

Die folgende Tabelle zeigt die mit den verschiedenen Katalysatoren erreichte Höchstacetylierung:

Verwendete Katalysatoren	Temperatur	% Essigsäure im Ester
1 % Schwefelsäure .....	20°	39.5
1 % Schwefelsäure .....	40°	43.0
1 % Pyridin .....	20°	36.4
1 % Pyridin .....	40°	39.2
1 % Chlorzink .....	20°	25.5
1 % Überchlorsäure .....	20°	33.0

Die Acetylierung bei höherer Temperatur führte zu einer starken Beschädigung der Produkte. Durch eine längere Dauer der Acetylierung konnten ebenfalls keine höheren Ergebnisse erzielt werden, da, wie die nebenstehende Kurve zeigt, eine parallelegehende Acetolyse wieder ein Absinken der Werte nach einem Höhepunkt bewirkt.

Wegen dieser Schwierigkeiten konnten nur entweder abgebaute, schlechtlösliche Acetyl-pektine oder aber wenig abgebaute, unlösliche erhalten werden. Insbesondere gelang es nicht, bei der Acetylierung der Pektin-Gallerten den Acetylgehalt so zu variieren, daß leicht lösliche, wenig abgebaute Acetylprodukte erhalten wurden. Deshalb wurde ein ganz anderer Weg beschritten, nämlich die Acetylierung von Nitro-pektin, d. h. der Ersatz der Nitrogruppen durch Acetylgruppen.

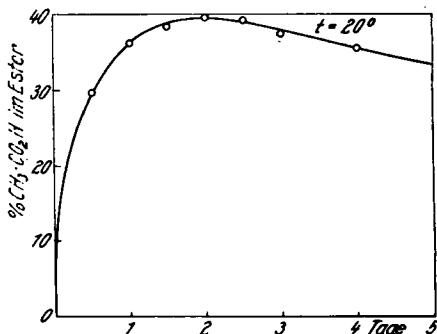


Fig. 1.

## Acetylierung von Nitro-pektin.

Diesem Versuch kommt der Umstand zu Hilfe, daß Nitro-pektin sich in Essigsäure-anhydrid ohne weiteres klar löst, wodurch alle die Schwierigkeiten, die auf mangelnde Diffusion zurückzuführen sind, behoben werden. An Stelle der topochemischen Reaktion tritt jetzt die Reaktion in homogener Phase. Je nach dem Katalysator, der Reaktions-Temperatur und -Zeit werden mehr oder weniger  $\text{NO}_2$ -Gruppen, wie die nachfolgenden Kurven zeigen werden, durch Acetylgruppen ersetzt. Die abgespaltene Salpetersäure löst sich in dem Essigsäure-anhydrid. Das Acetylierungsgemisch wird nach beendigter Acetylierung in Wasser gegossen; das Acetylprodukt fällt, wie bei der Acetyl-cellulose, als eine weiße, etwas körnige Masse aus, im Gegensatz zu Nitro-pektin, das flockig anfällt.

10 g Nitro-pektin werden in 50 g Essigsäure-anhydrid gelöst und 0.3 g Schwefelsäure als Katalysator zugefügt. Bei  $20^\circ$  erreicht nach 4–6 Tgn. der Acetylgehalt des Ester-Produktes den Höhepunkt. Durch Verdünnen mit Eisessig und Ausfällen des Acetylierungsgemisches in Wasser wird ein leicht in Aceton lösliches Acetyl-pektin erhalten.

Die folgenden Kurven und Tafeln geben einen Ausschnitt aus den Versuchsergebnissen.

Acetylierung von Nitro-pektin bei  $20^\circ$  mit 1% Schwefelsäure als Katalysator.

Tage	0	1	2	3	4	6	8	
Gehalt des Ester-Produkts	% Essigsäure	0	20.2	25.3	27.0	28.5	29.5	29.0
	% Stickstoff	9.5	4.8	4.2	3.9	3.5	3.0	2.7

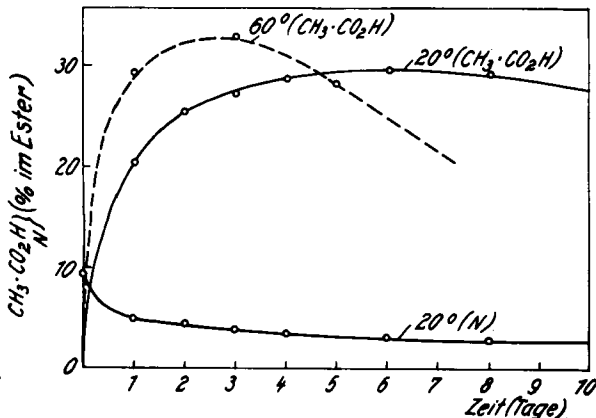


Fig. 2.

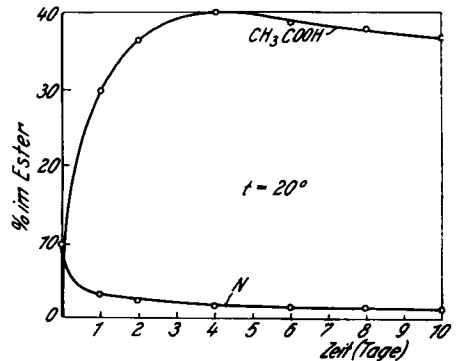


Fig. 3.

Acetylierung von Nitro-pektin mit 1% Pyridin als Katalysator bei  $20^\circ$ .

Tage	0	1	2	4	6	8	10	
Gehalt des Ester-Produkts	% Essigsäure	0	29.6	36.4	40.2	39.0	38.5	37.0
	% Stickstoff	9.5	3.0	2.2	1.5	1.5	1.4	1.4

Acetylierung von Nitro-pektin mit 1% Chlorzink als Katalysator bei  $20^\circ$ .

Tage	0	1	3	6	9	
Gehalt des Ester-Produkts	% Essigsäure	0	25.5	27.8	28.5	28.0
	% Stickstoff	9.5	4.0	3.5	2.5	2.5

Ein völliger Ersatz der Nitrogruppen durch Acetylgruppen scheint ohne Abbau der Produkte nicht möglich zu sein. Ferner ist die vollständige Acetylierung auch deshalb so nicht erreichbar, weil ein Gemisch von Salpetersäure und Essigsäure-anhydrid selbst als Nitrierungsmittel dienen kann. Da die abgespaltene Salpetersäure sich in dem Essigsäure-anhydrid löst, stellt sich hier ein Gleichgewicht zwischen der Nitrierung und der Acetylierung ein, das allerdings ganz nach der Seite der Acetylierung verschoben ist.

Das auf diese Weise leicht herstellbare Acetyl-pektin ist ein Misch-Ester, der jedoch vorwiegend Acetylgruppen enthält. Die im folgenden genauer beschriebenen Eigenschaften des Misch-Esters beziehen sich auf ein Produkt mit etwa 30—35% Essigsäure und 2—3% Stickstoff. Dieses „Acetyl-pektin“ löst sich leicht in Aceton zu viscosen Lösungen, die wie die Nitropektin-Lösungen beim Verdunsten des Lösungsmittels Filme und Fäden hinterlassen.

#### Das Molekulargewicht des Acetyl-pektins.

Die Molekülgröße des Acetyl-pektins liegt in derselben Größenordnung wie die des Ausgangsproduktes, vorausgesetzt, daß eine schonende Acetylierung erfolgt ist<sup>2)</sup>. Dies ist ein Beweis dafür, daß das Pektingerüst aus großen stabilen Molekülen und nicht aus losen, durch Nebervalenzen zusammengehaltenen Molekülaggregaten aufgebaut ist, da trotz energischen Eingriffs, wie man eine Acetylierung bezeichnen muß, die Molekülgröße erhalten bleibt.

Osmotisch ermittelte Größenordnung des Molekulargewichts von Acetyl-pektin 30000—100000<sup>2)</sup>.

Fig. 4 und die Tafel zeigen den Abbau der Pektinstoffe durch Acetylierung bei höherer Temperatur.

Abnahme der Viscosität durch die Acetylierung von Nitro-pektin bei 60°; Katalysator: 1% Schwefelsäure. Die Viscosität wurde in 0.2-proz. Aceton-Lösungen gemessen.

Zeit in Stdn.	$\eta_{sp}/c$
0	84.5
2	55.1
5	45.2
10	40.5
15	35.8
20	33.2

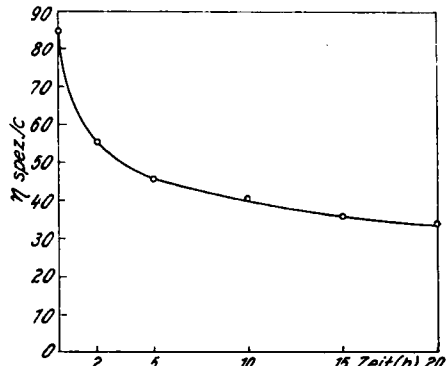


Fig. 4.

#### Filmbildung.

Da die Molekülgröße des Acetyl-pektins in derselben Größenordnung liegt wie die von Nitro-pektin, so wäre zu erwarten, daß die Reißfestigkeit der Acetyl-pektin-Filme ebenfalls der von Nitro-pektin analog ist. Um beide Reißfestigkeiten zu vergleichen, wurde aus Nitro-pektin Acetyl-pektin gleicher Molekülgröße hergestellt und aus den Lösungen der beiden Produkte unter gleichen Bedingungen Filme gebildet. Als Weichmacher wurden 2.5% Tri-

<sup>2)</sup> Schneider u. Fritschi, B. 69, 2538 [1936].

kresyl-phosphat verwandt. Das Lösungsmittel war Aceton mit 3% Butylacetat-Zusatz.

#### Vergleich der Reißfestigkeit.

Nitropektinfilin, kg/mm <sup>2</sup> . . . . .	4.0	4.5	4.2
Acetylpektinfilin, kg/mm <sup>2</sup> . . . . .	3.3	3.8	3.6

Die Reißfestigkeit der Acetyl-pektin-Filme ist, wie man sieht, etwas geringer. Die Gründe dafür liegen wahrscheinlich in einer Vereinheitlichung der Molekülgröße bei der Acetylierung, da die großen Moleküle besonders empfindlich sind. Denn gerade das Vorhandensein der verschiedensten Molekülgrößen führt durch Verfilzungserscheinungen zu größerer Reißfestigkeit.

#### Die Färbbarkeit von Pektin-estern.

Interessante Beobachtungen konnten bei der Prüfung der Pektin-ester auf ihre Färbbarkeit gemacht werden. Durch diese Versuche sollte festgestellt werden, inwieweit die Pektin-ester eine Affinität zu basischen oder sauren Farbstoffen besitzen. Es wurde deshalb unter gleichen Bedingungen ( $p_{\text{H}}$ , Farbstoffkonzentration, Zeitdauer und Temperatur) eine Serie von Färbversuchen parallel zu Cellulose-estern ausgeführt.

Als basische Farbstoffe wurden Auramin, Malachitgrün, Fuchsin, Methylviolett u. a. verwendet. Die Farbstoffkonzentration wurde hoch, die Temperatur 70° gewählt. Die Färbung dauerte  $\frac{1}{2}$  Stde. Dabei wurde festgestellt, daß

1) Nitro-pektin eine größere Affinität zu basischen Farbstoffen besitzt als Nitro-cellulose;

2) im Gegensatz zu der Acetyl-cellulose, die einer Färbung mit basischen Farbstoffen nicht zugänglich ist, sich Acetyl-pektin ebenfalls stark anfärben läßt.

Da das Acetyl-pektin, wie es uns als brauchbares Produkt zur Verfügung stand, ein Misch-Ester mit etwa 3% Stickstoff ist, so könnte man für die Färbbarkeit des Acetyl-pektins im Gegensatz zur Acetyl-cellulose, die noch vorhandenen  $\text{NO}_2$ -Gruppen verantwortlich machen. Da aber Acetyl-pektin sich durchweg stärker anfärbt als Nitro-pektin und wiederum Nitro-pektin stärker als Nitro-cellulose, so ist es unabweisbar, daß nicht nur die  $\text{NO}_2$ -Gruppen, sondern auch das Pektingerippe gewisse Affinitäten zu basischen Farbstoffen besitzen muß, was wiederum einen Hinweis auf die Anwesenheit stark polarer Gruppen darstellt. Besonders bemerkenswert ist, daß sich Acetyl-cellulose durch Zusatz von geringen Mengen Acetyl-pektin in die Spinnmasse mit basischen Farbstoffen färben läßt.

Gegen saure Farbstoffe verhalten sich die Pektin-ester wie Nitro-cellulose.

Die Untersuchung der Eigenschaften des Acetyl-pektins hat, wie wir durch die Film- und Fadenbildung sowie durch die Molekülgrößen-Untersuchungen zeigen konnten, analog dem Nitro-pektin ergeben, daß das Gerüst der Pektinstoffe einen cellulose-artigen Aufbau besitzen muß, da die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Pektin-ester denen der Cellulose-ester ähnlich sind. Die bessere Färbbarkeit der Pektin-ester durch basische Farbstoffe sowie die stärkere Quellbarkeit weist auf die Anwesenheit einer stark polaren, sauren Gruppe hin, die den Cellulose-estern fehlt.

Diesen Eigenschaften des Acetyl-pektins dürfte in Analogie zu Nitro-pektin folgendes Formelbild bei Annahme einer völligen Acetylierung gerecht werden ( $\text{R} = \text{CH}_3$  bzw.  $\text{H}$ ).

(Ein Beweis für die Konstitution der Pektin-ester wird in einer weiteren Arbeit mitgeteilt.)

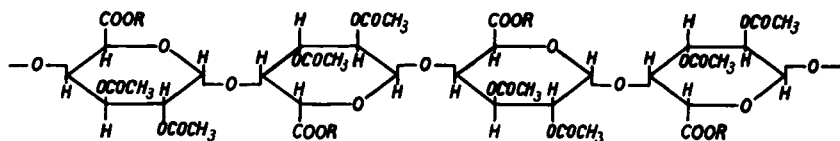


Fig. 6.

Formyl-pektin.

Der direkten Formylierung der Pektinstoffe standen dieselben Schwierigkeiten im Wege wie der Acetylierung, zumal die abbauende Wirkung der Ameisensäure den direkten Weg völlig unmöglich macht. Bei Formylierung von Nitro-pektin, die in homogener Phase verläuft, gelang es jedoch, wiederum einen Misch-Ester mit vorwiegenden Formylgruppen herzustellen, der dem Acetyl-pektin völlig analog in den Eigenschaften war. Lediglich die Molekülgröße war durch den Abbau der stark aggressiven Ameisensäure bedeutend geringer.

10 g durch Umfällen gereinigtes Nitro-pektin werden in 30 g konz. Ameisensäure unter Zusatz von 1 % Schwefelsäure gelöst. Die Formylierung geht unter allmählicher NO<sub>2</sub>-Abgabe vor sich. Die Temperatur muß niedrig gehalten werden, da sonst nur noch wasserlösliche Produkte entstehen. Nach vollendeter Formylierung wird in Wasser gegossen, wobei das Formyl-pektin als weiße Masse ausfällt.

Reaktionsverlauf zeigen Fig. 5 und die Tafel.

Formylierung von Nitro-pektin bei 20° mit 1 % Schwefelsäure als Katalysator.

Tage .....	0	1	2	3	4	8
Gehalt des Ester-Produkts	0	8.5	12.2	15.0	14.5	10.1
} % Ameisensäure	0	8.5	12.2	15.0	14.5	10.1
} % Stickstoff ...	9.5	4.9	3.5	3.0	3.0	2.5

Da die Eigenschaften des Formyl-pektins denen des Acetyl-pektins entsprechen, so kann eine Beschreibung der Filmbildung und der Färbbarkeit usw. unterlassen werden.

Die Methylierung der Pektinstoffe.

Der Zusammenhang zwischen Pektinsäure und Pektin hat schon Buston und Nanji<sup>3)</sup> veranlaßt, eine Methylierung der Pektinstoffe zu versuchen. Dabei handelte es sich stets um eine Veresterung der in den Pektinstoffen vorhandenen COOH-Gruppen und nicht der OH-Gruppen, wie es bei der eben beschriebenen Acetylierung oder bei der Nitrierung der Fall ist. Diese Veresterung haben wir bereits an anderer Stelle besprochen<sup>4)</sup>.

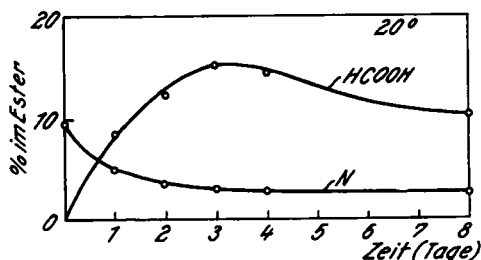


Fig. 5.

<sup>3)</sup> Biochem. Journ. 26, 2090 [1932].

<sup>4)</sup> Henglein u. Schneider, B. 69, 311 [1936].

Die sogenannten Calcium- und Silberpektate, von denen Buston und Nanji zur Methylierung ausgingen, sind so undefiniert und durch die Vorbehandlung mit Natronlauge so abgebaut, daß man aus den Versuchen keine weiteren Schlüsse ziehen kann. Das daraus angeblich wiedergewonnene Pektin ist daher lediglich als ein methyliertes, undefinierbares Spaltprodukt anzusehen.

Methyliert man Pektinsäure oder Hydratopektin direkt, so gehen die Methylgruppen, wenn sie überhaupt eintreten, an bisher wenig kontrollierbare Komponenten. Es wurde daher die Aufgabe gestellt, ein methyliertes definiertes Pektingerüst herzustellen, das der Methyl-cellulose analog gebaut ist, um dieses im Sinne von Buston und Nanji auf Gelierfähigkeit zu prüfen. Deshalb wurde bei den Versuchen von Nitro-pektin ausgegangen, dessen Formel und Molekülgröße genau bekannt sind, und versucht, Methylgruppen einzuführen und womöglich die Nitrogruppen durch Methylgruppen zu ersetzen.

Zu dieser Problemstellung wurden wir durch die außerordentliche Ähnlichkeit im chemischen Verhalten zwischen Methyl-cellulose und Pektin veranlaßt, auf die wir schon früher aufmerksam gemacht haben<sup>5)</sup>. Auch beim Nitrieren verhält sich Methyl-cellulose wie die Pektinstoffe und geht unter teilweisem Ersatz der Methylgruppen durch Nitrogruppen in der Nitriersäure in Lösung. Es entstehen so Nitro-cellulosen, die noch große Mengen von Methylgruppen enthalten. Ebenso verhalten sich die Pektinstoffe. Beim Nitrieren entsteht aus den methoxyreichen Pektinstoffen Nitro-pektin, ohne daß die Methoxygruppen ganz abgespalten werden. Der Methoxygehalt beträgt gewöhnlich beim Nitro-pektin noch 5%. Beim Überführen dieses Nitro-pektins in Acetyl-pektin verringert sich der Methoxygehalt nur unwesentlich.

Es wurde nun zunächst versucht, weitere Methylgruppen in das Nitro-pektin einzuführen, da nach dem Formelbild offenbar noch Platz für noch etwa 6% Methoxyl sein muß. Ohne auf die Konstitution, die in einer besonderen Arbeit behandelt wird, näher einzugehen, muß vorerst angenommen werden, daß die Methoxygruppen an den COOH-Gruppen sitzen, da im Nitro-pektin bereits 2 NO<sub>2</sub>-Gruppen vorhanden sind. Dies ist der Grund, warum die Pektin-ester nur außerordentlich schwach sauer reagieren, denn die Carboxylgruppen sind mehr oder minder verestert.

5 g bis zur Viskositätskonstanz umgefälltes Nitro-pektin werden in 30 g absol. Methylalkohol 48 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Als Katalysator wird 1% Chlorwasserstoff eingeleitet. Danach wird das Produkt mit dem Methylalkohol im Einschlußrohr 8 Stdn. auf 100° erhitzt. Der Methoxygehalt steigt von 5.2 auf 11.6%, von 5.2 auf 11.3%; ohne Erhitzen im Einschlußrohr von 5.2 auf 9.3%.

Die erhaltenen Produkte gleichen noch in allem dem Nitro-pektin. Untersucht man jedoch die Acidität, so zeigt das methylierte Produkt keine Acidität mehr, ein Beweis, daß offenbar die wenigen noch freien Carboxylgruppen im Nitro-pektin verestert worden sind.

Der völlige Ersatz der Nitrogruppen durch Methoxygruppen zum Aufbau eines der Methyl-cellulose analogen Methyl-pektins führte bisher stets zu so abgebauten Produkten, daß Gelierversuche noch unterlassen wurden. Die Methylierungsversuche werden im Hinblick auf die Konstitution der Pektinstoffe sowie ihre Gelierfähigkeit fortgesetzt.

Hrn. Prof. Dr. F. A. Henglein sind wir für die Anregungen und fördernde Unterstützung bei dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.