

**458. G. Schneider und U. Fritschi: Über die Veresterung der Pektinstoffe, III. Mitteil.: Über die Molekülgröße der Pektinstoffe.**

[Aus d. Institut für Chem. Technik d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 19. Oktober 1936.)

Trotz der Bedeutung der Pektinstoffe in der Pflanzenwelt und in der Technik ist die Molekülgröße dieser Stoffe bisher noch wenig erforscht. Prüft man die umfangreiche Literatur der Pektinstoffe, so stößt man einerseits auf die allgemeine Erkenntnis, daß die Pektinstoffe in den Pflanzen hochmolekular sind. Andererseits ist jedoch Felix Ehrlich auf Grund von kryoskopischen Molekulargewichtsmessungen zu der Ansicht gelangt, daß in den Pektin-Lösungen, die z. B. durch Auskochen von Obstpülpfen und Rübenschneitzeln erhalten werden können, die Pektinstoffe niedermolekular seien. Nach Ehrlich liegen hier die Pektinstoffe im wesentlichen als Salze einer völlig definierten einheitlichen Pektinsäure mit dem Molekulargewicht von etwa 1300 vor<sup>1)</sup>. Dieser kryoskopisch ermittelte Wert von 1300 veranlaßte nun Ehrlich weiter zu der Auffassung, daß stets vier von den als Bausteine ermittelten Galakturonsäuren zu einem gewöhnlich ringförmig gebauten Komplex vereinigt sind. Wir haben jedoch bereits an anderer Stelle darauf hingewiesen, daß diese kryoskopischen Molekulargewichtsuntersuchungen von Ehrlich nicht überzeugen können<sup>2)</sup>. Eine Kontrolle dieser kryoskopischen Messungen durch osmotische Messungen war bisher wegen der Kolloideigenschaften der Pektinsäure und der Unsicherheit in der Vorstellung des Zusammenbaues nicht möglich und ist aus diesem Grunde auch sicher von Ehrlich unterlassen worden.

Versucht man nämlich Pektinsäure zu trocknen und wieder zu lösen, so erhält man auch bei vorsichtiger Trocknung keine Lösung mehr, sondern die Pektinsäure hat sich so verändert, daß sie nur noch als Gel aufgeschlämmt werden kann. Da ferner die Pektinsäure-Gallerte stets noch Ionen absorbiert, muß sie vor den kryoskopischen Messungen dialysiert werden, wobei sie auch bei steriler Arbeitsweise Änderungen unterworfen ist.

Trotzdem haben wir versucht, aus steril dialysierten Pektin-Lösungen Pektinsäure nach Ehrlich zu gewinnen und diese, ohne sie völlig zu trocknen, osmotischen Messungen zugänglich zu machen, wobei wir natürlich auf möglichst geringen Abbau bedacht waren. Die Messungen ergaben je nach der Herstellungsweise Molekulargewichte zwischen 30000 und 40000. Doch müssen die Ergebnisse entschieden mit Vorsicht aufgenommen werden, weil nicht zu unterscheiden war, ob die Pektinsäure in unveränderter Gestalt oder stark assoziiert vorlag. Auch Molekulargewichtsbestimmungen nach der Viscositätsmethode versagten, da man bei Stoffen mit ionogenen Gruppen in heteropolaren Lösungsmitteln wegen Schwarmbildung und Solvatationserscheinungen nicht ohne weiteres aus der spezifischen Viscosität die Molekülgröße berechnen kann<sup>3)</sup>. Die  $\eta_{sp}/c$ -Werte waren selbst bei ganz verdünnten Lösungen wechselnder Konzentration nicht konstant.

Erst die Veresterung der Pektinstoffe ermöglicht ein eingehendes Studium der Molekülgröße der Pektinstoffe. Denn in der Veresterung der Pektinstoffe zu Nitro-pektin besitzen wir ein bequemes Mittel, aus der Vielzahl der noch zweifelhaften Pektinkomponenten das wesentliche Pektingerüst ohne zu

<sup>1)</sup> Ehrlich u. Schubert, B. **62**, 1922 [1929].

<sup>2)</sup> Henglein u. Schneider, B. **69**, 323 [1936].

<sup>3)</sup> Staudinger u. Rößler, B. **69**, 61 [1936].

großen Abbau als Ester zu gewinnen. Damit ist es bedeutend leichter geworden, sowohl die Molekülgröße, Molekülform als auch die Konstitution des Pektingerüstes zu klären, da diese Ester besser osmotischen, viscosimetrischen und röntgenographischen Messungen zugänglich sind.

Das Studium des Nitro-pektins, Acetyl-pektins und Formyl-pektins hinsichtlich der Film- und Fadenbildung hat uns bereits zu der Auffassung geführt, daß die Pektinstoffe cellulose-ähnlich gebaut sein müssen, d. h. hochmolekulare, fadenförmige Moleküle besitzen. Wir haben auch schon früher auf Grund von viscosimetrischen Untersuchungen an Nitro-pektin den Schluß gezogen, daß die Pektinstoffe nicht aus Molekülen der Molekülgröße 1300 zusammengesetzt sind, sondern aus viel größeren fadenförmigen Molekülen aufgebaut sein müssen<sup>4)</sup>. Im folgenden soll nun die Molekülgröße der Pektinstoffe auf Grund von osmotischen und viscosimetrischen Messungen eingehend diskutiert werden.

#### Die Molekülgröße der Pektin-ester.

Die Pektin-ester wie Nitro-pektin, Acetyl-pektin lösen sich leicht in organischen Lösungsmitteln zu viscosen Lösungen. Durch Umfällen bzw. fraktioniertes Umfällen mit Wasser und abermaliges Auflösen in Aceton kann man eine ebenso gute Reinigung wie bei den Cellulose-estern erreichen, so daß völlig definierte Produkte gewonnen werden können. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß man die Pektinstoffe aus den Pflanzen mittels nur einer Operation als Nitro-pektin gewinnen kann, anstatt durch langwierige Hydrolyse mit Wasser oder verdünnten Säuren nur kleine Spaltprodukte zu erhalten.

Rein qualitativ ließ schon die Betrachtung der Eigenschaften der Pektin-ester große Moleküle vermuten. Es zeigten sich Erscheinungen, die allgemein beim Lösen von hoch- und niedermolekularen Cellulose-estern in organischen Lösungsmitteln beobachtet werden. Die stark abgebauten Pektin-ester lösen sich ohne zu quellen, geben niederviscose Lösungen und nur brüchige Filme im Gegensatz zu den wenig abgebauten Pektin-estern, die sich über einen Quellungszustand lösen. Denn hier bildet sich erst um den festen Stoff eine Schicht Gel aus, durch die die Diffusion infolge gegenseitiger Behinderung der Moleküle verlangsamt wird. Es entstehen hochviscose Lösungen, die beim Verdunsten des Lösungsmittels haltbare Filme hinterlassen.

Unterwirft man nun Pektin-ester verschiedener Herstellungsart osmotischen Messungen, so erkennt man, daß 1) die Molekulargewichte sehr hoch, 2) die Molekülgrößen je nach der Behandlung sehr verschieden sind. Nachfolgende Tabelle zeigt die osmotisch ermittelten Molekülbereiche der gewöhnlich zugänglichen Pektin-ester. Die osmotischen Messungen wurden bei 20° in 0.1—0.3-proz. Aceton-Lösungen ausgeführt. Als Membrane dienten gewöhnlich Ultracella-Filter feinst. Sämtliche Produkte sind durch häufiges Umfällen bis zu einer konstanten Viscosität ihrer Lösungen gereinigt worden.

Nitro-pektin durch direkte Nitrierung von ausgelaugten Trockenschnitzeln gewonnen <sup>5)</sup> .....	50000—100000
Acetyl-pektin aus Nitro-pektin gewonnen .....	30000—100000
Durch Wasserhydrolyse gewonnenes Hydratopektin nitriert .....	30000—50000
Isolierte Pektinsäure in Nitro-pektin übergeführt .....	20000—40000

<sup>4)</sup> Henglein u. Schneider, B. 69, 321 [1936].

<sup>5)</sup> Henglein u. Schneider, B. 69, 316 [1936].

Diese Zusammenstellung zeigt deutlich, daß das durch direkte Nitrierung gewonnene Pektin viel höher molekular ist als das Nitro-pektin, das aus Hydratopektin oder Pektinsäure gewonnen wurde. Aus viscosimetrischen Messungen konnten wir schon früher qualitativ denselben Schluß ziehen. Ferner erkennt man, daß auch das Acetyl-pektin sehr hochmolekular sein kann. Bei Beurteilung dieser Molekülgrößen muß man bedenken, daß es sich bei den Pektin-estern wie bei den Cellulose-estern nicht um einheitliche Substanzen, sondern um Gemische von Polymerhomologen handelt.

#### Makromoleküle oder Molekülkomplexe.

Die osmotischen Messungen haben für das Molekulargewicht hohe Werte ergeben; es war nun zunächst die Frage zu beantworten: Handelt es sich hier wirklich um große Moleküle, um Makromoleküle im Sinne Staudingers<sup>6)</sup>, wie bei der Cellulose, oder sind diese hier osmotisch ermittelte Molekulargewichte auf assoziierte Komplexe zurückzuführen?

Um diese Frage zu entscheiden, wurden folgende Kriterien herangezogen:

1) Viscosität: Ist die spezifische Viscosität einer Lösung in einem größeren Temperaturbereich gleich groß oder ist ein gleicher prozentualer Viscositätsabfall festzustellen, so liegen Makromoleküle und keine Molekülaggregate vor. Denn sonst würde beim Erwärmen eine Änderung des Molekülkomplexes eintreten. Diese Änderung beruht darauf, daß die Bindung der Moleküle unter sich und mit dem Lösungsmittel verändert wird. Nach dem Abkühlen werden wieder die früheren Werte gefunden. In einem solchen Fall liegen kompliziertere Verhältnisse vor als in einer Lösung homöopolarer Molekül-Kolloide. Die Messungen ergaben:

	%-Gehalt der Lösung	30°	0°	$\eta_{sp}30^\circ/\eta_{sp}0^\circ$
Nitro-pektin .....	0.16	0.215	0.232	0.92
	0.14	0.275	0.296	0.95
Acetyl-pektin .....	0.10	0.217	0.240	0.90
	0.09	0.185	0.199	0.93

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Temperatur-Abhängigkeit der spezifischen Viscosität der Pektin-ester-Lösung die gleiche Größe wie bei den anderen makromolekularen Stoffen, z. B. Cellulose-estern, besitzt.

2) Überführung in polymer-analoge Produkte: Die Überführung in polymer-analoge Produkte ist weiter ein eindeutiger Beweis für das Vorhandensein von Makromolekülen. Bei Cellulose konnte gezeigt werden, daß eine schonende Acetylierung keine wesentliche Veränderung der Molekülgröße herbeiführt<sup>7)</sup>. Bei Pektin war jedoch dieser direkte Schritt nicht möglich; denn die Molekülgröße der Pektinstoffe ist, wie anfangs ausgeführt, nicht ohne weiteres bestimmbar. Es wurde deshalb Nitro-pektin mit definiertem Durchschnittsmolekulargewicht auf schonende Weise in Acetyl-pektin verwandelt<sup>8)</sup> und festgestellt, daß sich die Größenordnung des Molekulargewichts nicht verändert hatte. Diese Messungen wurden jedoch nicht an Pektin-estern von

<sup>6)</sup> Staudinger, B. **68**, 2357 [1935].

<sup>7)</sup> Staudinger u. Eilers, B. **68**, 1611 [1935].

<sup>8)</sup> Schneider u. Ziervogel, B. **69**, 2530 [1936].

höchstem Molekulargewicht ausgeführt, da diese besonders gegen Oxydationsmittel und andere Reagenzien empfindlich sind.

Nitro-pektin wurde durch schonende Acetylierung bei 0° in Essigsäureanhydrid mit Pyridin als Katalysator in Acetyl-pektin übergeführt.

Nitro-pektin → Acetyl-pektin

82000	79100
41300	40200

(Die Werte wurden osmotisch ermittelt.)

Damit ist ziemlich eindeutig bewiesen, da es sich nicht um lose Molekül-Aggregate, sondern um hauptvalenzartig gebundene große Moleküle, also um Makromoleküle handelt, denn sonst könnte man an ihnen nicht chemische Reaktionen vornehmen, ohne die Größenordnung zu ändern, wie dies an niedermolekularen Stoffen stets möglich ist.

#### Fraktionierte Molekulargewichtsbestimmung.

Die osmotisch oder viscosimetrisch gemessenen Molekulargewichte sind jedoch, wie bereits erwähnt, nicht die Molekülgrößen einheitlicher Körper, sondern stellen Durchschnitts-Molekulargewichte eines Gemisches polymerhomologer Produkte dar, wie folgende durch fraktionierte Fällung erhaltenen Fraktionen beweisen.

Unter	30000	.....	20 %	
	30000—50000	.....	40 %	
	50000—70000	.....	35 %	Durchschnittsmolekulargewicht
	70000—90000	.....	5 %	45000 (osmotisch ermittelt).

Man sieht also deutlich, daß sich die Molekulargewichte der Pektin-ester aus sehr verschiedenen Einzelmolekulargewichten zusammensetzen, weshalb sich beim Vergleichen von osmotischen und viscosimetrischen Messungen nur bei stärkerer Fraktionierung eine Konstante ermitteln läßt.

#### Über die Gestalt der Pektinester-Moleküle.

Die röntgenographischen bzw. Doppelbrechungsuntersuchungen an Pektin-Fäden<sup>9)</sup> sowie an Pektinester-Fäden<sup>4)</sup> haben ergeben, daß die Molekülform der Pektinstoffe offenbar fadenförmig gestreckt sein muß. Des weiteren kann die bekannte Beziehung zwischen Viscosität und Kettenlänge bzw. Viscosität und Molekulargewicht uns Angaben über die Form der Moleküle machen. Die Moleküle in den Aceton-Lösungen der Pektin-ester müssen fadenförmig gestreckt sein, denn die Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen von Pektin-estern verschiedenen Molekulargewichts nimmt mit dem Molekulargewicht zu. Bei kugelförmiger Gestalt der Moleküle wäre die spezifische Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen, wie aus den Arbeiten Staudingers hervorgeht, unabhängig vom Molekulargewicht. Ferner steigt bei den Pektinestern nur in verdünnten Lösungen die Viscosität proportional der Konzentration, in konzentrierteren Lösungen dagegen stärker, was ebenfalls auf die großen Wirkungsbereiche der gestreckten Moleküle zurückgeführt werden muß.

Über die Form der Moleküle kann man jedoch noch weitere Aussagen machen, nämlich mit Hilfe der  $K_m$ -Konstante, die sich aus dem Vergleich der

<sup>9)</sup> van Ittersson (L. Corbeau u. W. Burgers), Chem. Weekbl. 1933, 2.

osmotischen mit den viscosimetrischen Messungen ergibt<sup>10)</sup>. Es wurde deshalb versucht, eine polymer-homologe Reihe aufzubauen. Diese Reihe wurde erreicht:

1) Durch verschiedene Zeitdauer, Temperatur, Konzentration bei der Nitrierung der Pektinstoffe.

Abnahme des Molekulargewichts bei verschiedener Nitrierdauer. — Direkte Nitrierung von Rübenschnitteln<sup>5)</sup> bei 20°.

Stdn. ....	2	4	6	8	10	12	24	96	192
Mol.-Gew. ....	64300	81700	85000	80900	73100	62600	44500	31000	30200

Nitrierung von Hydratopektin bei 20°.

Stdn. ....	2	4	6	8
Mol.-Gew. ....	52300	41100	29800	25200

Die Molekulargewichte wurden osmotisch, bei den niederen Molekulargewichten auch viscosimetrisch ermittelt. Der Anstieg der Molekulargewichte bei der direkten Nitrierung beruht darauf, daß zuerst die abgebauten, frei beweglichen Pektinstoffe nitriert wurden und sich als Nitro-pektin in der Nitriersäure lösten, während die großen, wasserunlöslichen Pektinmoleküle fester im Gewebe verankert waren, und so erst eine längere Diffusionszeit benötigt wurde. Weiter kann man an der Tabelle die allgemeine, bei hochmolekularen Stoffen beobachtete Erscheinung ebenfalls erkennen, daß die großen Moleküle relativ schneller abgebaut werden als die schon abgebauten kleinen<sup>11)</sup>.

2) Durch Abbau des Ausgangs-Pektins mittels verdünnter Säuren.

3) Durch Kochen der Pektin-ester mit Wasser unter Druck in Analogie zu den Cellulose-estern.

Mit diesen 3 Methoden wurde die folgende polymer-homologe Reihe der Pektin-ester aufgestellt.

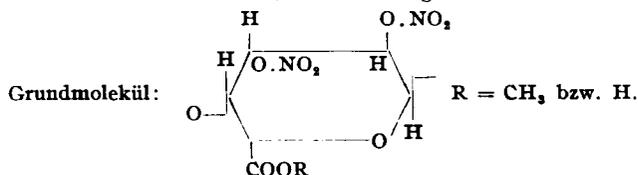
	Molekulargewichte.		$\eta_{sp}/c = K_m^{12)}$ M
	osmotisch	viscosimetrisch $\eta_{sp}/c$	
Nitro-pektin	98500	63	$6.5 \times 10^{-4}$
	81300	57	$7.0 \times 10^{-4}$
	64100	38	$6.0 \times 10^{-4}$
	53900	27	$5.0 \times 10^{-4}$
	51000	33	$6.5 \times 10^{-4}$
	42100	23	$5.5 \times 10^{-4}$
Acetyl-pektin	32500	22.5	$7.0 \times 10^{-4}$
	74300	60	$8.1 \times 10^{-4}$
	56400	40.5	$7.2 \times 10^{-4}$
	45200	30.3	$6.7 \times 10^{-4}$

(Die  $K_m$ -Konstante wird noch durch stärkere Fraktionierung genauer bestimmt.)

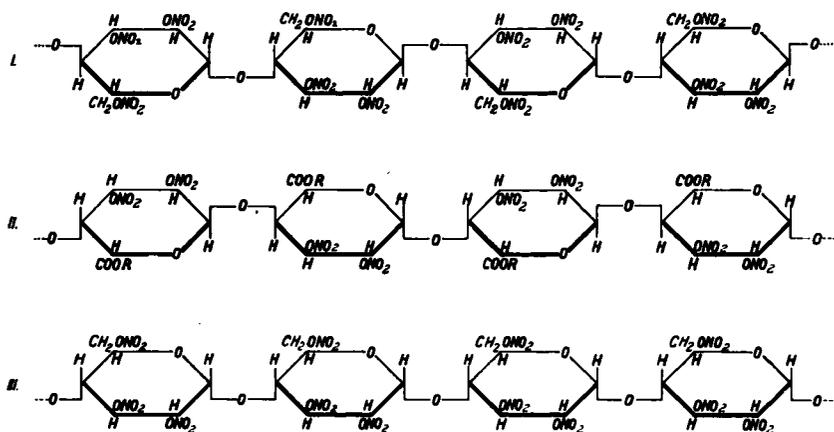
<sup>10)</sup> Staudinger, B. **64**, 1688 [1931].

<sup>11)</sup> Staudinger u. Freudenberg, B. **63**, 2332 [1930].

<sup>12)</sup> Das Grundmolekül ist etwa 280, s. auch Henglein u. Schneider, B. **69**, 321 [1936].



Die  $K_m$ -Konstante ist, auch wenn man die Schwankungen in Betracht zieht, kleiner als die  $K_m$ -Konstante der Cellulose, die 8 bzw.  $10 \times 10^{-4}$  für die Ester beträgt. Aus dieser  $K_m$ -Konstante für die Pektin-ester von etwa 6—7 kann man ersehen, daß das Pektin-ester-Molekül zwar gestreckt, aber nicht so langgestreckt ist wie das Cellulose-Molekül, was vielleicht mit der Anwesenheit der stark polaren COOR-Gruppe zusammenhängt. Vergleicht man jedoch die  $K_m$ -Konstante von Cellulose ( $8 \times 10^{-4}$ ), von Pektin-ester ( $6 \times 10^{-4}$ ) und von Stärke ( $1 \times 10^{-4}$ )<sup>13</sup>, so erkennt man weiter, daß das Bauprinzip der Pektin-ester der Cellulose ähnlicher sein muß als der Stärke.



I. Nitro-cellulose II. Nitro-pektin III. Nitro-stärke

Fig. 1. (R = CH<sub>3</sub> bzw. H; Eine ausführliche Diskussion der Konstitution der Pektin-ester wird in einer besonderen Arbeit veröffentlicht.)

Das Ergebnis der  $K_m$ -Konstanten steht im Einklang mit der Fähigkeit, Filme und Fäden bilden zu können, wozu die Pektin-ester besser befähigt sind als die Stärke-ester.

Die physikalischen Eigenschaften der hochmolekularen Stoffe sind bekanntlich vor allem durch die Länge der Moleküle und weniger durch das Gewicht bedingt. Wie nun Staudinger und Eilers<sup>12</sup> an der Stärke zeigen konnten, verhält sich die Stärke mit der  $K_m$ -Konstante  $1 \times 10^{-4}$  bei einem Molekulargewicht von 50000 wie Cellulosen von 5000, also hemikolloid. Sie ist pulverig, löst sich ohne Quellungserscheinung zu niedrigviscosen Lösungen und gibt nur brüchige Filme. Dagegen lösen sich Pektin-ester von 50000 bereits zu hochviscosen Lösungen, zeigen Quellungserscheinungen und geben haltbare Filme, deren Reißfestigkeiten allerdings hinter denen der Cellulose-ester zurückstehen. Wie man sieht, sind diese qualitativen Beobachtungen mit den quantitativen Messungen der  $K_m$ -Konstanten wohl im Einklang: Die Pektin-ester sind im Bauprinzip der gestreckten Cellulose ähnlicher als der gedrunnen gebauten Stärke.

Schließlich soll nicht unterlassen werden, auf die Fehler hinzuweisen, die den viscosimetrischen und osmotischen Messungen an Pektin-estern anhaften. Die Anwesenheit von stark polaren Gruppen, die sich auch in der Färbbarkeit

<sup>13</sup>) Staudinger u. Eilers, B. 69, 819 [1936].

zeigen<sup>8)</sup>, machen die Pektin-ester leichter zu Assoziationen geneigt als die Cellulose-ester, denen diese Gruppen fehlen. Insbesondere zeigen die hochmolekularen Pektin-ester häufiger Störungen in den Messungen, die fast stets auf Gelierung auch noch bei 0.1-proz. Lösung zurückzuführen sind. Diese und andere Beobachtungen haben uns zu der Überzeugung geführt, daß die Gelierfähigkeit der Pektinstoffe in irgendeinem direkten Zusammenhang mit der Molekülgröße steht. Hierüber sollen weitere Untersuchungen Aufschluß geben.

Im vorstehenden wurde die Molekülgröße der Pektin-ester diskutiert; es kann mit Sicherheit angenommen werden, daß die Pektinstoffe mindestens ebenso hochmolekular oder höhermolekular sein müssen, als ihre Ester, da durch die Nitrierung der Pektinstoffe höchstens ein Abbau, nicht aber ein Aufbau erfolgen kann.

Hrn. Prof. Dr. F. A. Henglein danken wir auch an dieser Stelle für die fördernde Unterstützung der Arbeit.

#### 459. Wilhelm Schneider und Günther Gramms: Die Grignardsche Reaktion bei arylsubstituierten 1,5-Diketonen und ihre Anwendung zur Synthese von Benzol-Derivaten\*).

[Aus d. Organ. Abteil. d. Chem. Laborat. d. Universität Jena.]  
(Eingegangen am 21. Oktober 1936.)

Wie vor längerer Zeit in einigen Arbeiten aus dem Jenaer Laboratorium<sup>1)</sup> gezeigt worden ist, erhält man aus Anisol bei der Behandlung mit Essigsäure-anhydrid in Gegenwart von Sulfoessigsäure als Katalysator mehrere z. Tl. ziemlich komplizierte Kondensationsprodukte. Als das primäre unter ihnen kann nach kurzer Reaktionsdauer *p*-Aceto-anisol in präparativ befriedigender Ausbeute herausgearbeitet werden<sup>2)</sup>. In weiterer Umsetzungsphase treten von diesem Keton zwei Mol. zum Di-*p*-methoxy-dynon zusammen, das jedoch bisher aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert wurde, weil es sich rasch weiter kondensiert und zwar je nach den Versuchsbedingungen einmal vorzugsweise mit 1 Mol. Essigsäure zur 2-Methyl-4.6-di-*p*-anisyl-pyrylium-Verbindung<sup>3)</sup>, das andere Mal besonders mit einem dritten Mol. Aceto-anisol zum *symm.*-Tri-*p*-anisyl-benzol (XI)<sup>4)</sup>.

F. Seebach hat nun schon im Jahre 1921 die bisher noch nicht veröffentlichte Beobachtung gemacht, daß sich unter den für die Bildung des Trianisyl-benzols günstigen Bedingungen noch drei weitere Reaktionsprodukte isolieren lassen<sup>5)</sup>. Zunächst einmal Anissäure, deren Entstehung aus Aceto-anisol auf einen Oxydationsvorgang in der Reaktionsmischung

\*) Auszug aus der Dissertat. gleichen Titels von Günther Gramms, Jena 1935.

1) W. Schneider u. H. Meyer, B. **54**, 1484 [1921]; W. Schneider u. F. Seebach, B. **54**, 2285, 2298 [1921]; W. Schneider u. A. Ross, B. **55**, 2775 [1922].

2) K. Vollrath, B. **54**, 1499 [1921].

3) Über deren Bildungsweise u. Konstitution vergl. bes. W. Schneider u. A. Ross, l. c.

4) W. Schneider u. F. Seebach, B. **54**, 2298 [1921].

5) vergl. Dissertat. von Fritz Seebach, Über Sulfoessigsäure als Kondensationsmittel bei Acetophenon, Jena 1921.