

Hier ist das Mononatriumsalz des Essigesters in der Carbeniatform geschrieben, von der aus man ja ohne weiteres — worauf schon Arndt und Eistert hingewiesen haben — eine Formulierung nach Grignard vornehmen kann. Wählt man für das Salz die Enolform: $\text{CH}_2 : \text{C} \begin{array}{l} \text{ONa} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$, so wird nachher eine Umlagerung nötig, wie sie von Claisen⁶⁾ auch vorgeschlagen wurde.

Bei einem Dinatriumsalz fallen diese Erwägungen weg, da auch in der Enolatform das zweite Na-Atom am Kohlenstoff sitzen muß:

$$\left. \begin{array}{c} \text{HC} \cdot \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{CO} \cdot \end{array} \right] \begin{array}{l} \text{Na} \\ \text{Na} \end{array}$$

Diesem zweiten Na-Atom, mag man es nun in polarer oder unpolarer Form schreiben, muß dann die Reaktionsfähigkeit zur Kondensation nach der Art von Grignard zugeschrieben werden.

Die Parallele zwischen der Friedel-Craftsschen und den Acetessigestersynthesen liegt somit darin, daß der Stoff, der die Reaktion in Gang bringt — beim Friedel-Craftsschen das Aluminiumchlorid, beim Acetessigester das Natrium —, mit einem Reaktionsteilnehmer reagiert und bis zum Endprodukt mitgeführt wird, daß Teile desselben Stoffes jedoch darüber hinaus sehr reaktionsfähige Zwischenprodukte bilden, die den Ablauf der Reaktion ermöglichen, im Endprodukt nicht mehr erscheinen, sondern sich zurückbilden und somit als Katalysatoren wirken.

222. Gerhard Georg Schneider und Hans Bock: Über die Konstitution der Pektinstoffe, II. Mitteil.¹⁾: Konstitution und Geleebildung.

[Aus d. Institut für Chem. Technik d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]
(Eingegangen am 14. Mai 1938.)

Zahlreiche Forscher haben sich bereits mit dem Problem der Geleebildung beschäftigt. Schon der Entdecker der Pektinstoffe, Braconnot, erkannte die Bedeutung der Gallertbildung²⁾, nachdem bereits 1780 Vauquelin³⁾ über eine Gelatine aus Pflanzen Untersuchungen angestellt hatte, die unter gewissen Bedingungen Gelees gab.

Seit Frémy⁴⁾ bildeten sich 2 Richtungen in den Anschauungen über die Geleebildung aus, die sich bis heute erhalten haben: Eine Erklärung auf rein chemischer und eine Erklärung auf physikalisch-chemischer Grundlage.

Die chemische Richtung nimmt an, daß zunächst eine Hydrolyse der Pektinstoffe stattfindet, welche die Löslichkeit der Pektinstoffe herabsetzt, und dann durch die Salzbildung mittels Calcium- oder Magnesiumsalzen eine Gallerte gebildet wird. Nach dieser Erklärung hat der Zuckerzusatz bei der Geleebildung lediglich die Aufgabe, die Unlöslichkeit der Pektinprodukte in der Zuckerlösung zu erhöhen.

⁶⁾ Richter-Anschütz, 12. Aufl., 1. Bd., S. 517 (IIIb).

¹⁾ I. Mitteil.: Schneider u. Bock, B. 70, 1617 [1937]; vergl. auch Angew. Chem. 51, 94 [1938]: „Über die Bestimmung der Pektinstoffe“.

²⁾ Ann. Chim. 47, 266—280 [1831].

³⁾ Ann. Chim. 6, 275 [1790].

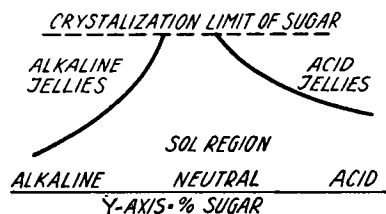
⁴⁾ Journ. Pharm. Chim. [3] 12, 13 [1847]; A. 64, 383 [1847]; Compt. rend. Acad. Sciences 24, 1046 [1847].

Ehrlich⁵⁾ wich in der Erklärung der Geleebildung von allen früheren Ansichten ab und glaubte, sie auf die Anwesenheit einer besonders gebauten Gelpektolsäure zurückführen zu können. Mit der Widerlegung der anderen Ansichten Ehrlichs kann auch dieser Auffassung nicht mehr beigestimmt werden.

Die rein physikalische Erklärung, die verschiedene Wandlungen durchgemacht hat, geht ursprünglich auf Baudrimont⁶⁾ zurück. Es soll hier als Beispiel nur die bereits moderne Ansicht Spencers⁷⁾ diskutiert werden, welche die Geleebildung der Pektinstoffe mit den neuzeitlichen Auffassungen der physikalischen Chemie zu erklären sucht.

Spencer vertritt die Ansicht, daß das Pektinsol durch Wasser und durch Anionen stabilisiert wird. Bei der Geleebildung wird nun das stabilisierte Pektinsol durch organische Komponenten destabilisiert. Dies wird bewirkt durch Erniedrigung des Dampfdruckes des Mediums und Neutralisation der negativen Ladung, die auf der Anionen-Absorption beruht. Hierdurch flokkt das Pektinsol aus. Dieser Vorgang geht sowohl in saurem als auch in alkalischem Gebiet vor sich.

Spencers Erklärungen der Geleebildung sind physikalisch-chemisch an und für sich exakt. Er übersieht jedoch die chemischen Vorgänge. So nimmt Spencer das Vorliegen von sauren und alkalischen Geleezonen an, während im neutralen pH-Bereich etwa $\text{pH}4\text{--}8$ keine Geleebildung existiere.



Abbild. 1.

Dies ist ein Irrtum. Ein alkalisches Gelee im eigentlichen Sinne gibt es überhaupt nicht. Im alkalischen Gebiet werden nämlich die Methoxylgruppen mit großer Geschwindigkeit abgespalten, so daß eine wasserunlösliche Pektinsäure⁸⁾ entsteht, die bzw. deren Natriumsalz durch die

Natriumionen ausgeflockt wird. Wir haben also einen ganz anderen Vorgang als im sauren Gebiet, wo nicht Pektinsäure, sondern Pektin das Gelee bildet. Die Geleebildung der Pektinstoffe unterscheidet sich dadurch von der Pektinsäurefällung, daß sie reversibel ist.

Aus diesem Grunde verfolgten wir die Geleebildung nicht nur physikalisch-chemisch, sondern auch rein analytisch, da eine Anwendung der physikalischen Gesetze die Kenntnis der chemischen Vorgänge und der vorliegenden Stoffe voraussetzt.

Über die Festigkeit eines Pektingelees.

Schon in früheren Arbeiten wurde die Vermutung ausgesprochen, daß ein Zusammenhang zwischen der „Gelierfähigkeit“ der Pektinstoffe und der Molekülgröße bestehe. Die eingehende Untersuchung ergab nun den wissenschaftlich und technisch wertvollen Befund, daß die Festigkeit eines Pektingelees eine direkte Funktion der Molekülgröße dar-

⁵⁾ Abderhalden, Handb. d. biol. Arbeitsmethoden (Urban u. Schwarzenberg), Berlin, Teil 11 II, S. 1679. ⁶⁾ Journ. Pharm. Chim. [3] 12, 24 [1847].

⁷⁾ Journ. phys. Chem. 33, 1987 II, 2012 [1929]; 34, 410 [1930].

⁸⁾ Nomenklatur s. Schneider u. Bock, B. 70, 1630 [1937]: „Über die Konstitution der Pektinstoffe“.

stellt. Nach der Erkenntnis, daß die Pektinstoffe zu den Hochmolekularen gehören, war dieser Befund zu erwarten.

Man hat früher schon öfters Vermutungen in dieser Richtung ausgesprochen und versucht, die Viscosität in wäßrigen Lösungen als Maß der Qualität der Pektinstoffe heranzuziehen.

Bisher wurde jedoch lediglich die Viscosität der wäßrigen Pektinlösungen gemessen. Die stark polaren Carboxylgruppen der Pektinstoffe verursachen aber bereits in verdünnten wäßrigen Lösungen Schwarmbildung und Solvatation. Um diese zu vermeiden, müssen die Messungen in nichtpolaren Lösungsmitteln nach Überführen der Pektinstoffe in die Ester durchgeführt werden.

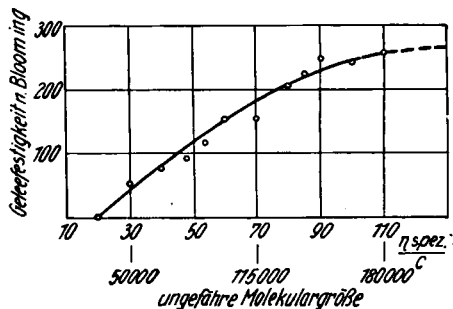
Abbild. 2 und Tafel 1 zeigen den Zusammenhang von Gelierfähigkeit, angegeben durch die Geleefestigkeit und Molekülgröße; diese wurde durch Veresterung der betr. Pektinstoffe und Messung der Viscosität in Aceton ermittelt.

Tafel 1.

Festigkeit des Gelees	η_{sp}/c des Esters in Aceton gemessen	Durchschnitts- molekülgröße
Zähfestes Gelee (220—300 g)	110	etwa 180 000
Sehr festes Gelee (180—220 g)	85	etwa 140 000
Festes Gelee (130—180 g)	70	etwa 115 000
Mittleres (100—130 g)	55	etwa 90 000
Sehr weiches Gelee (20—50 g)	30	etwa 50 000
Kein Gelee	20	etwa 30 000

Unter Molekülgröße ist das Durchschnittsmolekulargewicht zu verstehen, wobei die Verteilungsart der Einzelmolekulargewichte bei feststehendem Durchschnittsmolekulargewicht wie stets bei polymerhomologen Gemischen ebenfalls eine Rolle spielt.

Da hiernach eine deutliche Parallele zwischen Molekülgröße und Geleefestigkeit der Pektinstoffe vorhanden ist, können wir durch Messung der durchschnittlichen Molekülgröße die Gelierfähigkeit der Pektinstoffe ermitteln⁹⁾.



Abbild. 2.

Die Elastizität eines Gelees.

Nicht gleichbedeutend mit der Frage der Festigkeit ist die Frage nach der Elastizität eines Gelees. Hier scheint nicht allein das Durchschnittsmolekulargewicht maßgebend zu sein, sondern vor allem der Anteil an

⁹⁾ Schneider u. Bock, Angew. Chem. 51, 94 [1938].

besonders großen Molekülen. Es kommen hier dieselben Erwägungen in Betracht, die man z. B. bei den Harzen kennt: Die Thermo-Rückfederung von Polystyrol ist um so vollkommener, je höher der Gehalt an hochpolymerisierten Anteilen steigt.

Die Heterodispersität der Pektinteilchen in wäßriger Lösung.

Alle diese Gesetzmäßigkeiten werden dadurch außerordentlich kompliziert, daß wir es bei den Pektinstoffen mit hydrophilen Kolloiden in wäßrigem Medium zu tun haben, die dazu noch über stark polare Gruppen verfügen. Konnten wir bei den Pektinestern von einer Analogie mit den Celluloseestern sprechen, die in der Film- und Fadenbildung zum Ausdruck kommt, so haben wir bei den Pektinstoffen selbst Verhältnisse wie bei der Gelatine. Hier liegen Molekülschwärme, in konz. Zustand Molekülaggregate, vor. Wie bei der Gelatine ist hier theoretisch die Möglichkeit ausgesprochener Micellbildung gegeben.

Man könnte meinen, daß bei der Geleebildung gar nicht die Molekülgrößen, die wir nach der Veresterung messen, maßgebend seien, sondern diese Molekülkomplexe, die in wäßriger Lösung offenbar vorliegen können. Wie aus zahllosen Versuchen jedoch hervorgeht, ist dies nicht so, sondern die durch die Ester feststellbare Molekülgröße ist ein unbedingtes Maß für die Gelierfähigkeit der Pektinstoffe. Eine geringe Molekülgröße ist ein Beweis für ein abgebautes Pektin, das kein oder nur schlechtes Gelee gibt, und es ist mit keinem Kunstgriff möglich, ein festes Gelee zu erzeugen. Andererseits gibt ein Pektin mit großer Molekülgröße stets ein festes Gelee, vorausgesetzt, daß nicht diese Gelierfähigkeit durch Alterung, etwa durch falsches Trocknen, beeinträchtigt oder zerstört wird.

Die Konstitutionsuntersuchungen haben weiter auch eine Streitfrage aufklären können, die in den letzten Jahren dauernd Gegenstand der Diskussion war. Ist die Güte eines Gelees von dem Methoxylgehalt der Pektinstoffe abhängig? Während die Praktiker teilweise eine direkte Abhängigkeit der Festigkeit des Gelees von dem Methoxylgehalt annahmen, verneinte Ehrlich den Einfluß des Veresterungsgrades. Die Unsicherheit in dieser Frage kam daher, weil man bisher stets das Methoxyl des Gemisches Pektinstoffe + Pentosane bestimmt hat und so völlig von der unbekanntenen Komponente der Pentosane abhängig war. Nimmt man sich aber die Mühe, den Methoxylgehalt der Reinpektinstoffe zu ermitteln, so findet man, daß der Methoxylgehalt an reinen Pektinstoffen im allgemeinen der Molekülgröße proportional ist. Es bestätigt sich demnach die von einer Reihe von Praktikern vermutete Behauptung, daß der Methoxylwert nur indirekt ein Maß für den Abbau der Pektinstoffe darstellt. Leider ist jedoch die Bestimmung des Methoxylgehaltes der reinen Pektinstoffe durch das schwierige Abtrennen der Pentosane so langwierig, daß diese Bestimmung nur theoretisches Interesse hat. Außerdem ist die Parallelität kein Gesetz, sondern es gibt Reagenzien, z. B. NaOH sowie Fermente, die das Methoxyl mehr abspalten, ohne die Molekülgröße wesentlich zu verringern. Man erhält dann eine Art Pektinsäure als eine Polygalakturonsäure, die von 3—4% Methoxyl abwärts je nach der Molekülgröße die Löslichkeit in Wasser verliert und als Gallerte ausfällt (alkalisches Gelee).

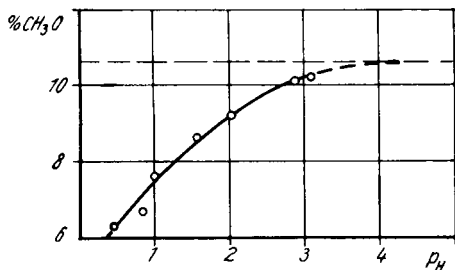
Die Bildung eines Gelees.

Ist die Festigkeit eines Gelees von der Molekülgröße abhängig, so wird die Bildung eines Gelees von anderen Faktoren bestimmt. Man war in letzter Zeit zur Ansicht gekommen, daß die Pektinstoffe sich bei der Geleebildung nicht verändern, daß man also die Pektinstoffe beliebig oft in den Zustand eines Gelees überführen kann. Die Untersuchung zeigte jedoch, daß die Pektinstoffe bei der Geleebildung chemisch verändert werden, und zwar ist diese Veränderung nicht eine Begleiterscheinung der Geleebildung, sondern, wie wir sehen werden, eine wesentliche Bedingung für die Bildung eines Gelees.

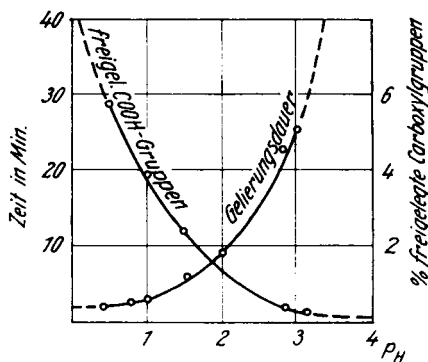
Verfolgt man die Geleebildung durch genaueste quantitative Untersuchung der Pektinstoffe, so erkennt man, daß der Anstoß zur Geleebildung stets in einer Abspaltung von Methoxygruppen und in einer Freilegung von Carboxylgruppen besteht. Je nach den Bedingungen, pH , Temperatur und Geleekochdauer, werden nun mehr oder weniger Methoxygruppen abgespalten; wie die Abbild. 3—5 zeigen, hängt die Geleebildungs-Geschwindigkeit von der Menge der freigelegten Carboxylgruppen ab.

Tafel 2.

pH	9	4.1	3.15	2.8	2.05	1.55	1.02	0.82	0.42
Rest-Methoxyl									
% CH_3O ..	0.8	10.4	10.2	10.15	9.1	8.7	7.6	6.53	6.3
Abgespalt. Methoxyl									
berechn. % CH_3O ..	9.6	—	0.2	0.25	1.3	1.7	2.8	3.87	4.1
Gelierungszeit in Min.	30	—	25	24	9	6	3	2.5	2



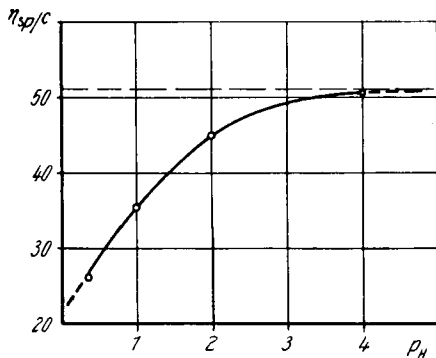
Abbild. 3. Rest-Methoxylgehalt des aus den bei verschiedenem pH hergestellten Gelees wieder isolierten Pektins.



Abbild. 4. Abhängigkeit der Gelierungs-dauer vom pH .

Da bei den Bedingungen, unter denen die Methoxygruppen abgespalten werden, stets auch ein Molekülabbau erfolgt, so muß zwangsläufig mit steigender Gelierungsgeschwindigkeit ein Absinken der Gelee-festigkeit auftreten, wenn man denselben Pektinsaft zum Gelieren bringt. Je schneller also die Bildung eines Gelees erzwungen wird, desto weniger fest ist es.

pH	0.42	1.02	2.05	4.1
η_{sp}/c	26	35	45	51

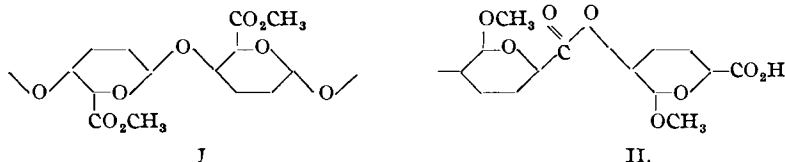


Abbild. 5.

Im alkalischen Bereich haben wir ein völliges Abspalten von Methoxyl bis auf 1—2%, wodurch auch ohne Zuckerzusatz die Pektinsäure unlöslich ausfällt bzw. deren Natriumsalz ausgeflockt wird. Denselben Effekt kann man auch durch Versetzen der Pektinlösung mit konz. Säure erreichen. Diese Gallerten sind jedoch keine Gelees im eigentlichen Sinne, weil sie im Gegensatz zum Pektinleele irreversibel sind und einfache Fällungen der Pektinsäure bzw. deren Salze darstellen. Praktisch sind sie völlig wertlos.

Diskussion der Konstitution der Pektinstoffe.

Die experimentellen Untersuchungen über die Geleebildung haben gezeigt, daß der Anstoß der Geleebildung in einer chemischen Reaktion liegt, und zwar in der Freilegung von Carboxylgruppen. Diese Erscheinung beim Pektinleeele erneuert die Frage nach dem Sitz der Methoxylgruppe im Molekül, zumal ihre leichte Abspaltbarkeit erstaunlich ist. Auf Grund der bisherigen Konstitutionsermittlungen an den Pektinstoffen ist es sicher, daß diese im wesentlichen durch methylierte Galakturonsäureketten charakterisiert sind, und daß Arabinose, Galaktose und Essigsäure — stets auf Obstpektin bezogen — nicht in das Molekül des Pektins eingebaut sind. Es ist nun weiter die Frage zu beantworten, wie die Galakturonsäuren miteinander verknüpft sind, und diese Frage ist eng verbunden mit der Frage nach dem Sitz des Methoxyls und der Funktion der Carboxylgruppe, denn die Erklärung der Geleebildung hängt grundlegend hiervon ab. Man kann 2 prinzipiell verschiedene Formeln für eine Galakturonsäurekette aufstellen:



Abbild. 6.

Formel I zeigt glykosidische Verknüpfung der Galakturonsäure, freie Carboxylgruppen, die teilweise mit Methylalkohol verestert sind. Formel II zeigt eine Verknüpfung der Kette über die Carboxylgruppen und einen Sitz des Methoxyls an einem glykosidischen OH.

Als Sitz des Methylalkohols wurde von allen früheren Forschern die Carboxylgruppe angenommen. Die Autoren kommen zu dieser Meinung durch die Beobachtung, daß die Acidität des Pektins steigt, wenn man das Methoxyl abspaltet. Damit schien auch bewiesen, daß die Carboxylgruppe freisitzt und nicht an der Verkettung der Moleküle teilnimmt. Dieser Beweis

ist deshalb nicht ganz sicher, weil stets mit der Abspaltung der Methoxygruppen, wie Abbild. 7 zeigt, eine Molekülpaltung einhergeht, und so die steigende Acidität auch durch die Molekülpaltung erklärt werden kann. Denn wie man bei Betrachtung der Formel II leicht erkennt, werden bei Molekülpaltung Carboxylgruppen frei, die ebenfalls eine Aciditätserhöhung bewirken.

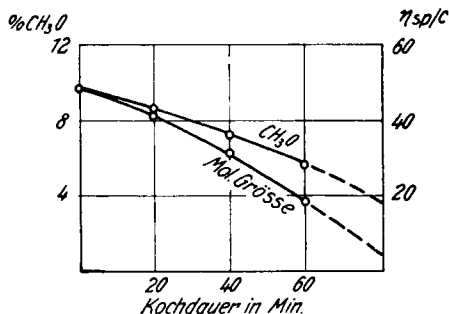


Abbildung 7.

Kochdauer in Min.	η _{sp} /c	% Methoxyl
0	49	9.7
20	41	8.6
40	32	7.2
60	27	4.1

Ein Sitz der Methoxygruppen an den OH-Gruppen der Galakturonsäuren, also das Vorliegen von Äther-Methoxyl ist nicht denkbar, weil dafür das Methoxyl viel zu leicht abspaltbar ist¹⁰⁾.

Zur Beantwortung des ganzen Fragekomplexes, insbesondere zur Unterscheidung der Formeln I und II, wurden Aciditätsmessungen an Pektinlösungen bei genauer Kontrolle der Molekülgröße ausgeführt. Dabei zeigte sich, daß bei verschieden starker Säurebehandlung der Pektinstoffe die Methoxyabspaltung mit der Molekülpaltung ziemlich parallel geht. Es läßt sich daraus also kein sicherer Schluß ziehen. Behandelt man jedoch die Pektinstoffe mit ganz verdünnter Natronlauge bei einem pH von 8—9 in der Kälte, so wird das Methoxyl schon innerhalb einer halben bis einer Stunde so gut wie vollständig abgespalten, während die Molekülgröße nur sehr viel langsamer sinkt. Wie Abbild. 8 zeigt, ist der Aciditätsanstieg unabhängig von der Molekülpaltung.

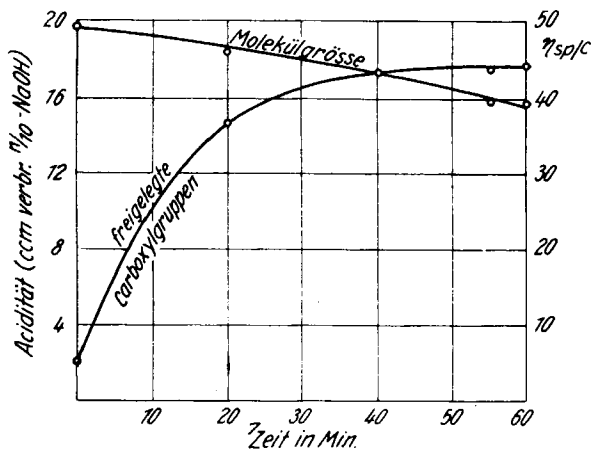


Abbildung 8. Einwirkung von n_{100} -NaOH auf Pektin.

Daraus geht mit Sicherheit hervor, daß die Carboxylgruppen nicht an der Verknüpfung der Pektinketten teilnehmen, sondern freiliegen. Wie sich aus der Parallelität zwischen Acidität und Methoxylwert ersehen läßt, ist der Sitz des Methoxyls die Carboxylgruppe.

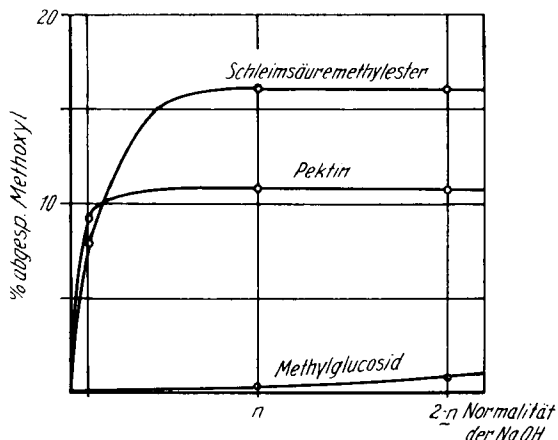
¹⁰⁾ Schneider u. Fritsch, B. 37, 1612 [1904]; Morell, Baur u. Link, Journ. biol. Chem. 105, 4 [1934].

Ein weiterer Beweis für die Formel I ist die Tatsache, daß das Methoxyl seiner Abspaltungstendenz nach ein Estermethoxyl sein muß. Da Zweifel entstanden, ob ein Methoxyl, das an einer Galakturonsäure sitzt, unter den Gelebildungs-Bedingungen abgespalten werden kann, wurde die Abspaltung von Methoxyl bei Pektin mit der Abspaltung des Methoxyls von Schleimsäure-methylestern verglichen. Obwohl Schleimsäure beträchtlich stärker ist als Galakturonsäure, zeigte es sich doch, daß bei den Bedingungen, unter denen das Pektin Methoxyl abspaltet, auch eine Verseifung der Schleimsäure-methylester stattfindet.

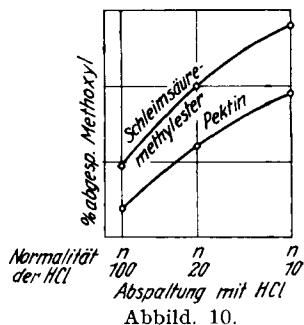
Andererseits zeigt der Vergleich der Abspaltungsbedingungen des Methoxyls von Pektin mit den Abspaltungsbedingungen eines glucosidischen Methoxyls (Formel II), für das als Beispiel α -Methylglucosid gewählt wurde, daß im Pektin keine glykosidische Methoxylgruppe, wie Formel II verlangt, vorhanden sein kann, denn die Abspaltungsbedingungen des glykosidischen Methoxyls sind wesentlich verschieden.

Behandlungsart	Pektin	% abgesp. Methoxyl Schleimsäure- methylester	α -Methylglucosid
$n/100$ -HCl $1/2$ Stde. 100°	0.8	1.9	—
$n/20$ -HCl $1/2$ Stde. 100°	2.4	4.05	—
$n/10$ -HCl $1/2$ Stde. 100°	3.8	5.6	—
$n/10$ -NaOH $1/2$ Stde. 100°	9.2	8.1	—
1-n. NaOH $1/2$ Stde. 100°	10.8	16	0.4
2-n. NaOH $1/2$ Stde. 100°	10.8	16	0.8

Aus diesen Gründen ist mit Sicherheit anzunehmen, daß die Pektinstoffe durch eine Polygalakturonsäure definiert sind, die nach folgendem Grundprinzip aufgebaut ist: Die Kette wird im wesentlichen nur aus Galakturonsäure gebildet, deren Verknüpfung nicht über die Carboxylgruppe geht,



Abbild. 9.



Abbild. 10.

sondern glykosidisch erfolgt. Die Carboxylgruppe selbst liegt frei, der Methylalkohol sitzt esterartig an der Carboxylgruppe. Daraus läßt sich mit Sicherheit nur eine Formel konstruieren, die im Grundprinzip die Formel I darstellt. Diese Formel für das Pektin deckt sich mit den Anschauungen Smoleńskis, die dieser bereits ab 1923 für die Verknüpfung der Galakturonsäuren in seinem Galakturonid angenommen hat. (Eine lange Kette veresterter Galak-

tose-Galakturonsäuremoleküle, verbunden mit einem Pentosankomplex¹¹⁾.) Die von ihm und auch später von Meyer und Mark¹²⁾ angegebene Polygalakturonsäureformel ist jedoch nur als Gerüst bzw. als Bruchstück einer unbekannt, noch mit Arabinose und Galaktose aufgebauten Pektinformel anzusehen. Heute kann als sicher bewiesen gelten, daß eine solche mit Methylalkohol veresterte Polygalakturonsäure nicht das Gerüst, sondern die Pektinstoffe selbst darstellt.

Das Wesen eines Pektingelees.

Die Konstitutionsuntersuchungen haben gezeigt, daß die Pektinstoffe sich durch eine leicht verseifbare Estergruppe auszeichnen. Dies stimmt mit den Versuchsergebnissen über die Geleebildung überein, der als Anstoß eine chemische Reaktion zugrunde liegt, nämlich die Abspaltung von Methylalkohol und damit die Freilegung von Carboxylgruppen. Die Vorstellung, die wir uns über den weiteren Verlauf der Geleebildung machen, ist experimentell nur sehr schwer faßbar. Sicher ist lediglich, daß diese wabenartige Anhäufung, die das Pektingelee darstellt, nicht eine chemische Verbindung weder unter sich noch mit dem Zucker sein kann, weil Reversibilität vorliegt.

Zur Erklärung der Geleebildung der Pektinstoffe kann man sich in Anlehnung an die Vorstellung über die Gelatinegelierung etwa folgende Vorstellung machen:

Wie die Versuche zeigen, beruht die Geleebildung der Pektinstoffe auf der unterschiedlichen Wirkung der methylierten Carboxylgruppe und der freien Carboxylgruppe. Solange die Methylgruppe die Carboxylgruppe sterisch blockiert, ist nur eine geringe „Assoziationsneigung“ (in allgemeinstem Sinne zu verstehen) vorhanden. Wird jedoch der Methylalkohol abgespalten, so sind die freigelegten Carboxylgruppen zu Anlagerungen sowohl an Carboxylgruppen als auch an OH-Gruppen anderer Pektinmoleküle befähigt. Ist die Menge der demethoxylierten Carboxylgruppen von vornherein genügend groß, ist die Konzentration, die Zuckermenge günstig für die Geleebildung, so genügt auch die Abspaltung geringer, ja geringster Mengen Methoxylgruppen, also die Freilegung weniger Carboxylgruppen zur Keimbildung und zur Schaffung einzelner Assoziationszentren. Man kann sich die Zusammenlagerung der Carboxylgruppen in ähnlicher Weise wie bei den carboxylhaltigen Seifenmolekülen oder polaren Farbstoffionen vorstellen, bei denen die Assoziation neuerdings durch die Ausbildung von „Wasserstoffbrücken“ erklärt wird¹³⁾.

Die auf solche Weise erfolgte „Vernetzung“ der Pektinmoleküle führt zum Aufbau eines 3-dimensionalen wabenartigen Gebildes, dessen Festigkeit in erster Linie von der Molekülgröße abhängig ist. Die Vernetzung selbst kann man sich in Analogie zu den anderen Geleebildnern wie Gelatine durch Bildung von ausgesprochenen Micellen nach Art der Fransenmicellen von Gerngross¹⁴⁾ vorstellen.

¹¹⁾ Ripa, „Die Pektinstoffe“, Verlag Serger u. Hempel, 1937, S. 28; Smoleński u. Włostowska, C. 1928 II, 439.

¹²⁾ „Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe“, Leipzig 1930, Acad. Verlagsgesellschaft m. b. H.

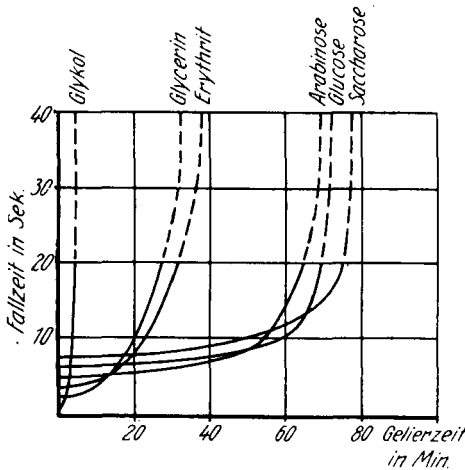
¹³⁾ Valkó, „Kolloidchem. Grundlagen d. Textilveredelung“, Verlag Springer, Berlin [1937], S. 378.

¹⁴⁾ Gerngross u. Goebel, „Chemie u. Technologie d. Leim- u. Gelatinefabrikation“, Verlag Steinkopf [1933], S. 56.

Für diese Vorstellungen spricht die Tatsache, daß auf diese Weise die röntgenographischen und mikroskopischen Befunde an gestreckten Pektin-gallerten sehr leicht gedeutet werden können. Bei der Orientierung werden die Micellen gleichgerichtet, die dann die orientierten Krystallite in einer nichtorientierten Grundmasse ausmachen. Diese bei den Pektin-gallen wie bei der Gelatine vorliegende amorphe „Kittsubstanz“ wird durch die Fransen-theorie zwanglos erklärt, denn die langen Molekülketten sind am Ende der Micellen nur mangelhaft, am Schluß aber überhaupt nicht mehr quer verbunden, sondern ragen fransenartig ungeordnet über Kopf- und Fußende des festgefügteten Krystallits hinaus. Diese amorph erscheinenden Bereiche

bilden durch Betätigung von Partialvalenzen und polaren Gruppen die Verbindung von Micell zu Micell.

Die Rolle des Zuckers, der durch andere Stoffe mit OH-Gruppen ersetzt werden kann, ist vorwiegend dehydratisierend; er begünstigt so durch Konzentrationserhöhung, Destabilisation des Pektinkolloids und Viscositätserhöhung den Vorgang der Assoziation. Die Geleebildungsgeschwindigkeit steigt bei sonst gleichbleibenden Bedingungen in der Richtung Rohrzucker, Glucose, Arabinose, Erythrit, Glycerin, Glykol, Alkohol. Bei Alkohol und Glykol überwiegt die wasserentziehende und damit rein flockende Wirkung alle anderen Vorgänge.



Abbild. 11.

Hrn. Prof. F. A. Henglein danken wir für die fördernde Unterstützung der Arbeit.

223. Arthur Serini und Willy Logemann: Darstellung von Polyoxy-pregnan-Verbindungen.

[Aus d. Hauptlaborat. d. Schering A.-G., Berlin.]
(Eingegangen am 23. Mai 1938.)

Die Chemie der Nebennierenrinden-Hormone ist in den letzten Jahren durch die Arbeiten von Reichstein, Kendall, Wintersteiner und Pfiffner weitgehend geklärt worden; durch die von Reichstein ausgeführte Synthese des Desoxy-corticosterons aus Oxy-ätiocolensäure ist auch bereits ein Stoff mit der vollen Wirkung des Nebennierenrindenhormons auf künstlichem Wege zugänglich geworden.

Wir haben unlängst in einer kurzen Mitteilung¹⁾ einen Übergang aus der Androstan-Reihe in die Pregnanreihe beschrieben, der die Darstellung sauerstoffreicher Pregnanderivate, die den Inhaltsstoffen der Nebennierenrinde nahestehen, ermöglicht. Im folgenden berichten wir

¹⁾ J. Kathol, W. Logemann u. A. Serini, Naturwiss. **25**, 682 [1937].