

179. Oxydativer Abbau von Pektin in wässriger Lösung. Viskosimetrische Bestimmungen

von Hans Deuel.

(11. IX. 43.)

Hochpolymeres Pektin — partiell mit Methylalkohol veresterte Polygalakturonsäure — ist ausgezeichnet durch die beträchtliche Viskosität seiner wässrigen Lösungen. Die durch das Pektin bedingte Viskositätssteigerung gegenüber dem reinen Lösungsmittel soll durch die Zähigkeitszahl Z charakterisiert werden:

$$Z = \eta_{sp}/m = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 m}$$

η = Viskosität der Pektinlösung.

η_0 = Viskosität des Lösungsmittels.

m = Milliäq. Grundmolekel des Pektins in 100 cm³ Lösung.

Z ist nicht nur eine Funktion des Molekulargewichtes (Kettenlänge), sondern ist auch stark abhängig von der Pektinkonzentration, dem Veresterungsgrad des Pektins, dem Zusatz niedermolekularer Elektrolyte, der Temperatur, der Vorgeschichte der Probe usw. Bei Kenntnis der verschiedenen, die Viskosität beeinflussenden Faktoren ist jedoch die Zähigkeitsmessung auch hier wie bei anderen heteropolaren Linearkolloiden zur Abschätzung der relativen Grösse der Makromolekeln geeignet.

Bei Untersuchungen über die Wirkung verschiedenster niedermolekularer Elektrolyte auf die Viskosität von Pektinlösungen zeigte die Ascorbinsäure ein besonderes Verhalten, nämlich eine auffallend starke Herabsetzung der Viskosität. Die Viskositätsverminderung erfolgt bei Zugabe von Ascorbinsäure als Zeitreaktion, bei Zugabe geringer Mengen der meisten übrigen Säuren jedoch momentan und in bedeutend geringerer Masse. Diese Wirkung der Ascorbinsäure, die als irreversible Molekelverkürzung aufgefasst werden muss, ist der Ausgangspunkt für die folgenden Untersuchungen. Sie wurde bereits von *Pallmann*, *Eichenberger* und *Deuel*¹⁾ beschrieben. Dass es sich um einen irreversiblen Abbau handelt, kann leicht dadurch gezeigt werden, dass durch Ascorbinsäure verändertes Pektin nach dem Ausfällen mit Alkohol, gründlichem Reinigen auf der Nutsche und Wiederauflösen ebenfalls wieder niederviskose Lösungen ergibt. Der Viskositätsabnahme geht eine leichtere Filtrierbarkeit, erschwerte Fällbarkeit z. B. mit Alkohol und eine intensivere Orange-

¹⁾ Schweiz. Patentanmeldung 80 933 (1943).

färbung nach Erhitzen mit Bleiacetat parallel. Das mit Ascorbinsäure behandelte Pektin besitzt ausserdem geringe Quellfähigkeit und sehr schlechtes Geliervermögen. Auch der Gehalt an Carboxyl- und Aldehydgruppen sowie die optische Aktivität werden verändert.

Allgemein können Makromolekeln in Lösung durch die verschiedensten Einflüsse in niedermolekulare Bruchstücke zerfallen, z. B. durch Hydrolyse, Oxydation, Enzymwirkung, Photolyse und Ultraschall. Bei den folgenden Untersuchungen handelt es sich also nur um einen der vielen möglichen Abbauewege.

Das verwendete Pektin wurde von der *Obi-Pektin A.-G.*, Bischofszell, geliefert. Es handelt sich um ein sehr gut gereinigtes, hochmolekulares Präparat mit einem Äquivalentgewicht von 810. Die Versuche wurden zum Teil mit aus diesem Pektin durch alkalische Verseifung hergestellten Pektaten ausgeführt. — Die Ascorbinsäure stammte von *F. Hoffmann-La Roche & Co.*, Basel. — Die viskosimetrischen Bestimmungen erfolgten teils mit dem Präzisionsviskosimeter mit angeschlossenem Ultrathermostat von *Höppler* bei $20,00 \pm 0,02^\circ \text{C}$ und teils mit einem gewöhnlichen *Ostwald*-Viskosimeter.

1) Abbau von Pektin.

1,1) *Experimenteller Teil.*

1,11) Abbau durch Ascorbinsäure.

Tabelle 1.

Abbau von Natriumpektat durch Ascorbinsäure.

2,18 Milliäq. Pektat pro 100 cm³ Lösung.

Ostwald-Viskosimeter. 14° C. p_H = 6,5.

Versuchsdauer in Tagen	Ohne Zusatz von Ascorbin- säure	In 0,01-n. Ascorbinsäure- lösung
	Zähigkeitszahl Z	
1	1,36	1,00
2	1,36	0,41
4	1,36	0,14
9	1,33	0,03

Der Zusatz von Ascorbinsäure (= Asc.) bedingt deutlich eine allmähliche Viskositätsabnahme. Nach neun Tagen zeigt die Lösung mit Asc. praktisch die gleiche Viskosität wie reines Wasser.

Bei den Messungen, die in Tabelle 2 zusammengestellt sind, zeigt sich, dass die Lösungen nach einigen Tagen eine gelb-orange Färbung annehmen. Die Farbe ist um so intensiver, je höher der Gehalt an Asc. ist. Gleichzeitig werden die Lösungen deutlich klarer. Es ist wiederum eine Viskositätsverminderung mit der Zeit zu beobachten. Auch ohne Zugabe von Asc. findet ein gewisser Abbau statt, der jedoch mit steigendem Gehalt an Asc. bedeutend verstärkt wird. Von einer gewissen Asc.-Konzentration an scheint jedoch

eine noch höhere Zugabe von Asc. den Abbau nicht weiter zu beschleunigen, im Gegenteil tritt gegenüber geringeren Asc.-Mengen eine Verlangsamung ein. Der beschränkte Gehalt der Lösungen an Sauerstoff in den geschlossenen Messkölbchen dürfte dafür verantwortlich sein.

Tabelle 2.

Einfluss der Konzentration der Asc. auf den Pektinabbau.

0,2-proz. Pektinlösung (Äquivalentgew. 810).

McIlwaine Puffer (0,1-m.) von $p_H = 6,0$.

Höppler-Viskosimeter.

Die Lösungen wurden bei 20° C in geschlossenen Messkölbchen aufbewahrt.

mg Asc. pro 100 cm ³ Lösung	Alter der Lösungen in Tagen		
	3	10	25
	Zähigkeitszahl Z		
0,00	1,42	1,35	1,20
0,09	1,42	1,32	1,14
0,44	1,37	1,20	1,06
0,88	1,19	1,16	0,82
1,32	1,10	1,04	0,73
1,76	1,02	0,81	0,63
4,4	0,74	0,55	0,42
8,8	0,68	0,41	0,30
17,6	0,69	0,33	0,23
44	0,77	0,27	0,19
88	0,83	0,42	0,18
176	0,99	0,51	0,24

Tabelle 3.

Einfluss des p_H auf den Pektinabbau durch Asc.

0,2-proz. Pektinlösung.

Asc.-Konzentration: 0,001-n. = 17,6 mg pro 100 cm³.

No. 1 ohne weiteren Zusatz, No. 2 enthält HCl (0,1-n.).

Die übrigen Lösungen 3 bis 8 enthalten *McIlwaine*-Pufferlösungen (ca. 0,1-m.).

Höppler-Viskosimeter.

Die Lösungen wurden bei 20° C in geschlossenen Messkölbchen aufbewahrt.

No.	p_H	Zähigkeitszahl Z			mg Asc./100 cm ³		
		Anfangs	Nach 1 Tag	Nach 6 Tagen	Nach 1 Tag	Nach 3 Tagen	Nach 6 Tagen
1	3,55	1,98	0,94	0,34	11,4	1,4	0,0
2	1,0	1,68	—	1,34	17,3	—	8,8
3	2,12	1,82	1,36	0,72	17,4	9,5	1,8
4	2,90	1,82	1,25	0,67	15,4	5,3	1,0
5	3,45	1,75	0,98	0,56	13,4	3,4	0,0
6	3,62	1,73	0,89	0,57	8,0	1,5	0,0
7	4,40	1,70	0,80	0,52	6,9	0,0	0,0
8	6,34	1,50	0,65	0,27	8,3	0,0	0,0

Bei den Messungen von Tabelle 3 zeigt sich überall eine deutliche Viskositätsverminderung der asc.-haltigen Lösungen. Bei den gleichen p_H -Werten wurden auch die Zähigkeitszahlen ohne Zugabe von Asc. bestimmt. Diese Zahlen waren stets genau gleich gross wie die bei Zugabe von Asc. am Anfang des Versuchs. Deshalb wurden diese Messungen in der Tabelle nicht wiedergegeben. Innerhalb der Versuchsdauer blieben die Z-Werte der Lösungen ohne Asc. praktisch konstant. Der Abbau durch Asc. erfolgt um so rascher, je höher das p_H ist. Mit der Zeit nimmt auch der Gehalt an mit Dichlorphenol-indophenol oxydierbarer Asc. ab. Auch diese Abnahme erfolgt um so rascher, je höher das p_H ist. Der Pektinabbau und die Oxydation der Asc. verlaufen also einigermaßen parallel.

Tabelle 4.

Einfluss der Temperatur auf den Pektinabbau durch Asc.
0,2-proz. Pektinlösung.
Asc.-Konzentration: 0,0005-n.
Höppler-Viskosimeter.

Während 20 Stunden wurden die Lösungen bei konstanter Temperatur gehalten. Danach wurde durch Zugabe von Jod im Überschuss der Abbau unterbrochen. (Durch Jod allein wird das Pektin kaum abgebaut.)

Z der Lösung am Anfang des Versuchs = 1,94.

Temperatur während des 20-stündigen Abbaus in °C	Zähigkeitszahl Z	Temperatur während des 20-stündigen Abbaus in °C	Zähigkeitszahl Z
1	1,28	39	0,49
10	1,12	50	0,43
20	0,88	60	0,38
34	0,62		

Die Abbaugeschwindigkeit nimmt also bei steigender Temperatur zu. Die glycosidischen Bindungen werden im untersuchten Temperaturbereich bei reinen Pektinlösungen ohne Asc. nur in sehr geringem Umfang hydrolytisch gespalten.

In einem anderen Versuch, auf dessen Wiedergabe verzichtet wird, wurde der Abbau bei 20, 40 und 55° C kontinuierlich im *Höppler*-Viskosimeter verfolgt. Auch hier zeigte sich, dass die Degradation bei Temperatursteigerung rascher erfolgt. Entsprechend ist auch die Geschwindigkeit der Asc.-Oxydation beschleunigt. So waren nach 2 Stunden bei 20° 7% der Asc. oxydiert, bei 40° 72% und bei 55° 90%.

Auch in frisch hergestellten, milchsäuren, pektinreichen Extrakten aus Apfeltrester wird das Pektin durch Asc. zerstört. Neben Pektin und Natriumpektat zeigten sich Viskositätsverminderungen durch Asc. auch z. B. bei Ammonium-, Pyridin- und Brucinpektat, ferner bei Alginsäure, Caruba-hemicellulose, Cellulose-glykolsäure und etwas auch bei wasserlöslicher Methylcellulose.

Anstelle der Asc. sind auch Redukton, hergestellt nach *von Euler* und *Martini*¹⁾ aus Glucose, und Reduktinsäure, hergestellt nach *Reichstein* und *Oppenauer*²⁾ aus Pektin, wirksam.

Der Abbau kann durch verschiedene Massnahmen unterbrochen werden, z. B. durch Zusatz von schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff. Dadurch wird eine Autoxydation des Endiols verunmöglicht. Auch Jod im Überschuss, das das Endiol sofort — wahrscheinlich irreversibel — oxydiert, verhindert den Pektinabbau. Jod allein bedingt wie Brom höchstens eine ganz geringe Viskositätsverminderung der Pektinlösungen. Bei kinetischen Untersuchungen des Abbaus kann man also durch verschiedene Zusätze die Reaktion jederzeit abstoppen.

Mit Dichlorphenol-indophenol oxydierte Asc., die Dehydroasc., baut das Pektin viel schwächer ab als Asc. Dass oxydierte Asc. den Abbau auch ermöglichen kann, geht daraus hervor, dass eine Pektinlösung auch dann noch an Viskosität deutlich abnimmt, wenn bereits durch Dichlorphenol-indophenol keine Asc. mehr direkt titrierbar ist (s. Tabelle 3). Das Gleiche muss auch aus einer grossen Anzahl von „Impfversuchen“ geschlossen werden. Dabei zeigte sich stets, dass hochmolekulares Pektin abgebaut wird, wenn man eine durch Asc. in ihrer Viskosität stark verminderte Pektinlösung zusetzt, in der die Asc. nicht mehr in reduzierter Form vorliegt. Das abgebaute, isolierte und gereinigte Pektin hat auf hochpolymere Pektin keinen Einfluss.

Zur Klärung des Abbaumechanismus durch Asc. wurden auch einige vergleichende Versuche mit Pektinase durchgeführt. Pektinase ist ein sehr verbreitetes Enzym, das von vielen Mikroorganismen, besonders phytopathogenen, produziert wird. Sie baut Pektin durch hydrolytische Spaltung der glycosidischen Bindungen ab³⁾. Nach Angaben von *Bock* wurde aus Filtragol, einem Pilzmycelpräparat der *I. G.-Farbenindustrie A.-G.*, das Enzym angereichert. 10 mg dieses Präparates verminderten bei 15° C die Viskosität von 100 cm³ 0,2-proz. Pektinlösung innerhalb einer Stunde von $Z = 1,44$ auf 0,32.

Durch verschiedene Massnahmen wurde nun versucht, den Pektinabbau durch Asc. und Pektinase zu beeinflussen.

Das völlig unterschiedliche Verhalten von Asc. und Pektinase lässt vermuten, dass es sich in beiden Fällen um völlig verschiedene Abbaumechanismen handelt. Entsprechend sind auch verschiedene Abbauprodukte zu erwarten. Bei der Asc. scheint es sich nicht um eine Hydrolyse, sondern um eine Oxydation oder Dehydrierung zu handeln. Es ist nicht anzunehmen, dass Asc. oder eine ähnliche Verbindung die prosthetische Gruppe der Pektinase darstellt.

¹⁾ Arkiv Kemi **11B**, 8, 12, 13, 14 (1933); A. **505**, 73 (1933).

²⁾ Helv. **16**, 988 (1933).

³⁾ *A. Mehltitz* und *M. Scheuer*, Bioch. Z. **268**, 345 (1934) und **276**, 66 (1935); *F. Ehrlich* im Hdb. f. biol. Arbeitsmeth. IV, **2**, 2405 (1936); *Z. J. Kertesz*, Erg. Enzymforsch. **5**, 233 (1936). *F. Ehrlich*, Enzymologia **3**, 185 (1937); *H. Bock*, Meth. der Fermentforsch. 1914 (1941); *A. Mehltitz*, Meth. der Fermentforsch. 2865 (1941).

Tabelle 5.

Pektinabbau durch Asc. und Pektinase.

- = Hemmung des Abbaus. + = Förderung des Abbaus. 0 = Ohne Einfluss auf den Abbau.

	Asc.	Pektinase
KCN (0,05-n.)*	0	-
Tannin	0	-
Kurzes Erhitzen	0	-
Jod	-	0
Schwefelwasserstoff	-	0
Schweflige Säure	-	0
Durchleiten von N ₂	-	0
Durchleiten von O ₂	+	0

*) Nach *Leibowitz* und *Guggenheim*¹⁾ hemmt Kaliumcyanid in geringer Konzentration die Oxydation der Asc., fördert sie jedoch in höherer Konzentration.

Die Asc. ist nur wirksam, wenn ein geeigneter Wasserstoffakzeptor vorhanden ist. Bei den Versuchen der Tabellen 1 bis 4 war stets etwas Sauerstoff in der Reaktionslösung. Durch Schütteln an der Luft oder beim Durchleiten von Sauerstoff wird der Abbau beschleunigt. Der Abbau erfolgt nicht, wenn die Autoxydation der Asc. verunmöglicht oder die Asc. irreversibel oxydiert wird.

Es wurde nun versucht, den Pektinabbau durch Asc. noch auf andere Weise zu beschleunigen. Dazu erwiesen sich Methylenblau und Wasserstoffperoxyd als geeignet.

Methylenblau allein bewirkt keine Degradation. Es vermag nur mit dem Pektin Salze zu bilden, die bei Pektinen niederen Äquivalentgewichtes wasserunlöslich sind. Schon 0,5 mg Methylenblau in 100 cm³ Lösung beschleunigen den Abbau durch Asc. deutlich. Besonders beim Schütteln an der Luft ist die Wirkung des Methylenblaus gross. Methylenblau oxydiert die Asc. und wird dabei selbst reduziert. Durch Sauerstoff wird es jedoch rasch reoxydiert. So kann eine Molekel Methylenblau wiederholt wirksam sein. In ähnlicher Weise zeigten z. B. *Warburg*, *Kubowitz* und *Christian*²⁾, dass die Kohlenhydratoxydation durch Hämoglobin bei Gegenwart von Methylenblau viel rascher erfolgt.

Sehr stark wird der Abbau mit Asc. durch einen Zusatz von Wasserstoffperoxyd = Wpo. gefördert. Da jedoch das Wpo. selbst schon einen irreversiblen Abbau des Pektins bedingt, soll zunächst kurz die Wirkung des Wpo. allein behandelt werden.

¹⁾ Z. Vitaminforsch. **8**, 8 (1938/39).

²⁾ Bioch. Z. **227**, 245 (1930).

1,12) Abbau durch Wasserstoffperoxyd.

Schon durch relativ geringe Wpo.-mengen wird bei Zimmertemperatur die Viskosität von Pektinlösungen deutlich vermindert, wie zwei Beispiele in Tabelle 6 und 7 zeigen:

Tabelle 6.
 Pektinabbau durch Wasserstoffperoxyd.
 0,50% Pektin.
 0,07% Wpo.
 Ostwald-Viskosimeter. 14° C.

Versuchsdauer in Stunden	Zähigkeitszahl Z
0	2,72
0,5	1,82
1,0	1,66
24	0,47
72	0,16

Tabelle 7.
 Pektinabbau durch Wasserstoffperoxyd.
 0,20% Pektin.
 Ostwald-Viskosimeter. 16° C.

Versuchsdauer in Stunden	mg Wasserstoffperoxyd/100 cm ³		
	0	4	40
	Zähigkeitszahl Z		
1	1,46	1,34	1,31
5	1,34	1,03	0,97
24	1,42	0,54	0,49
72	1,07	0,17	0,16

Die Wpo.-Konzentration hat hier auf die Abbaugeschwindigkeit keinen Einfluss. Vielleicht ist dafür eine stets gleiche Verunreinigung (Schwermetall) verantwortlich. — Wie die späteren Versuche zeigen, wird Wpo. durch verschiedene Zusätze aktiviert.

Auch durch Temperatursteigerung wird die Wirkung des Wpo. sehr stark gefördert. Durch kurzes Aufkochen hochviskoser Pektinlösungen mit Wpo. wird die Fluidität bedeutend erhöht. Durch eine Behandlung mit Wpo. nimmt die Acidität der Lösungen kontinuierlich mit der Zeit zu. Auch die nach *Willstätter* und *Schudel* bestimmten Aldehydgruppen zeigen anfangs eine Zunahme, erreichen dann ein Maximum, um wieder abzunehmen. Beim Abbau werden leicht flüchtige Verbindungen wie Kohlendioxyd, Ameisensäure und Formaldehyd gebildet. Die Lösungen enthalten nach Behandlung mit Wpo. unter Erwärmen Substanzen, die Dichlorphenol-indophenol entfärben. Nach Zersetzung des noch vorhandenen Wpo. bauen diese Lösungen hochpolymeres Pektin ab. Vielleicht ist in diesen Lösungen Reduktinsäure vorhanden. Der Abbau des Pektins mit Wpo. bei erhöhter Temperatur erfolgt also z. T. auto-katalytisch.

1,13) Abbau durch Wasserstoffperoxyd bei Zusatz von Ascorbinsäure oder von anderen Aktivatoren.

Tabelle 8.

Pektinabbau durch Wasserstoffperoxyd und Ascorbinsäure.
0,25% Pektin.

Ostwald-Viskosimeter. 18° C.

Versuchsdauer in Stunden	Zusatz pro 100 cm ³ Lösung			
	0	8 mg Wpo.	8 mg Asc.	Wpo. + Asc. je 8 mg
	Zähigkeitszahl Z			
1	1,85	1,68	1,82	0,34
5	1,86	1,16	1,31	0,23
24	1,90	0,56	0,90	0,17

Tabelle 8 zeigt, dass der Abbau bei gleichzeitiger Gegenwart von Wpo. und Asc. besonders rasch erfolgt.

Für die Abklärung des Abbaumechanismus sollte die Degradation chemisch verfolgt werden. Da sich zeigte, dass Wpo. und Asc. während des Abbaus allmählich verschwinden, wurde versucht, diese Abnahmen zu bestimmen. Kompliziert werden die Verhältnisse dadurch, dass diese beiden Substanzen auch in reinen Lösungen ohne Pektin nicht stabil sind. — Bei der Asc.-Titration mit Dichlorphenol-indophenol stören Wpo. und Pektin nicht. Schwieriger waren die Bestimmungen des Wpo. in Gegenwart von Asc. und Pektin. Es eignete sich die volumetrische Bestimmung des Sauerstoffes nach Zersetzung mit Mangandioxyd.

Wpo. wird durch Pektin deutlich stabilisiert, obwohl Pektinabbau stattfindet. Für eine viskosimetrisch leicht feststellbare Degradation braucht es sehr geringe Mengen an Wpo. Bei raschem Pektinabbau, wenn neben dem Wpo. noch Asc. vorhanden ist, ist auch die Wpo.-Abnahme beschleunigt.

Auch die Bestimmungen der Asc. sollen nur summarisch wiedergegeben werden. Die Oxydation im reinen, sauerstoffhaltigen Wasser erfolgte langsam. Nach 24 Stunden waren noch 90% der Asc. vorhanden. Bei Zusatz von Pektin war die Asc.-Oxydation stets deutlich beschleunigt. Besonders rasch verschwindet die Asc. bei Gegenwart von Pektin und Wpo., jedenfalls viel schneller als bei Gegenwart von Wpo. allein. In einigen Fällen wurde versucht, die Asc., die bereits völlig oxydiert war, durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff zurückzugewinnen. Es gelang jedoch im Mittel nur 45% zurückzuerhalten. Zum Teil scheint also die Oxydation weiter als bis zur Dehydroasc. zu erfolgen.

Alle diese Bestimmungen sind wegen der vorläufigen Unkenntnis der Pektinabbauprodukte nur von bedingtem Wert.

Die folgende Tabelle 9 zeigt, dass der Pektinabbau durch Wpo. und Asc. bei Zusatz von Alkohol verlangsamt ist. Aus den Messungen ist nicht zu entscheiden, ob der Alkohol die Reaktion nur hemmt oder selbst oxydiert wird. Das letztere dürfte wahrscheinlicher sein.

Tabelle 9.

Pektinabbau durch Wasserstoffperoxyd und Ascorbinsäure mit und ohne Zusatz von Alkohol.

In 100 cm³ Lösung sind:

200 mg Pektin,

50 mg Asc.,

40 mg Wpo.

Ostwald-Viskosimeter. 11,5° C.

Versuchsdauer in Minuten	Zähigkeitszahl Z	
	in wässriger Lösung	in Lösung mit 10% Alkohol
0	1,56	1,86
25	0,84	1,52
40	0,25	1,32
60	0,18	1,22
80	0,14	1,12
120	0,11	1,04
255	0,09	0,97
420	0,06	0,93
1380	—	0,89

Tabelle 10.

Pektinabbau durch Wasserstoffperoxyd und Ascorbinsäure bei Zusatz verschiedener Mengen Alkohol.

0,20% Pektin.

Ostwald-Viskosimeter. 11,0° C.

Z = Zähigkeitszahl der Lösungen 4 Tage nach Zugabe von je 60 mg Wpo. und 50 mg Asc./100 cm³ Lösung.

Z₀ = Zähigkeitszahl der Lösungen ohne Zugabe von Wpo. und Asc.

Volumen-% Alkohol	Z/Z ₀	Volumen-% Alkohol	Z/Z ₀
0	0,0	6	0,29
1	0,11	7	0,31
2	0,18	8	0,27
3	0,17	9	0,32
4	0,26	10	0,34
5	0,28		

Ohne Alkoholzusatz ist die Viskosität nach 4 Tagen auf die des Lösungsmittels herabgesunken. Schon durch 1% Alkohol wird der Abbau beträchtlich vermindert. — Ein anderer Versuch hat gezeigt, dass bei einer Pektinsuspension in 50-proz. Alkohol nur noch ganz geringer Abbau stattfindet.

Tabelle 11.

Pektinabbau durch Wasserstoffperoxyd und Ascorbinsäure bei Zusatz verschiedener Mengen Rohrzucker.

Versuchsanstellung wie in Tabelle 10.

Gewichts-% Rohrzucker	Z/Z ₀	Gewichts-% Rohrzucker	Z/Z ₀
0	0,0	10	0,31
1	0,06	20	0,44
2	0,09	30	0,54
5	0,22	40	0,59

Je höher der Rohrzuckerzusatz ist, desto geringer ist der Pektinabbau. Sicher wird hier ein Teil des Wpo. und der Asc. zur Oxydation des Zuckers verbraucht.

Es wurde nun versucht, ob der Wpo.-Abbau des Pektins ausser durch Asc. und ähnliche Endiole noch durch andere, vor allem reduzierende Zusätze beschleunigt werden kann.

Fast völlig unwirksam waren z. B.: Resorcin, Phloroglucin, Cystein, Glutathion, Guajakol, Hämoglobin, Maleinsäure, Dioxy-maleinsäure, Tannin aus Eichenrinde und Anthocyan aus Rotkohl.

Eine gewisse Aktivierung trat ein durch: Brenzcatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Protocatechin und *Schardinger*-Enzym. Letzteres wurde nach *Dixon* und *Kodema*¹⁾ aus Milch isoliert.

Besonders stark wurde der Pektinabbau durch Hydroxylaminhydrochlorid, Hydrazin und Phenylhydrazin beschleunigt. Innerhalb weniger Minuten war hier die Viskosität auf die des reinen Lösungsmittels gesunken.

Bemerkenswert ist noch die bedeutende Aktivierung des Wpo. durch zweiwertiges Eisen:

Tabelle 12.

Pektinabbau durch Wasserstoffperoxyd und Eisen(II)-ionen.

In 100 cm³ Lösung sind:

250 mg Pektin,

9 mg Wpo.,

1,3 mg Eisen als FeSO₄.

Ostwald-Viskosimeter. 19° C.

Versuchsdauer in Minuten	Zähigkeitszahl Z	Versuchsdauer in Minuten	Zähigkeitszahl Z
0	1,85	23	0,56
5	0,93	60	0,27
12	0,75	230	0,05

¹⁾ *F. Lynen*, Meth. der Fermentforsch. 2347 (1941).

Bei höheren Zusätzen von Eisensalzen erfolgt der Abbau noch viel rascher. Die Versuche sind nur wegen der grossen Elektrolyt-empfindlichkeit des Pektins erschwert. Deshalb werden auch einige Versuche mit wasserlöslicher Methylcellulose angestellt. Sie wird durch Wpo. bei Zugabe von Asc. oder Eisen(II)-salzen ähnlich wie das Pektin rasch degradiert. Der Abbau vollzieht sich mit Eisen-(III)-salzen bedeutend langsamer als mit Eisen(II)-salzen. Nach etwa 24 Stunden wird jedoch auch mit dreiwertigem Eisen die Viskosität annähernd auf die des reinen Lösungsmittels erniedrigt. Für die Wirkung des zweiwertigen Eisens ist die starke Viskositätsverminderung während der ersten Minuten nach der Zugabe charakteristisch. Ohne Wpo. ist der Abbau durch zwei- und dreiwertiges Eisen gering. Kupfer und Cer, die auch leicht ihre Wertigkeit ändern, wirken auch bei Gegenwart von Wpo. sehr schwach abbauend.

1,14) Abbau durch Perjodsäure.

Es wurde noch geprüft, ob bei der Oxydation des Pektins in wässriger Lösung durch Perjodsäure die Viskosität beeinflusst wird. Die Perjodsäure, für die die Glykolspaltung typisch ist, wurde bereits bei verschiedenen Polysacchariden wie Stärke, Cellulose, Xylan usw. zur Konstitutionsermittlung und zur Bestimmung des Molekulargewichtes verwendet¹⁾. Allgemein wird hier angenommen, dass die Glykolspaltung unter Erhaltung der Makromolekel stattfindet. Erst nach weiterer Oxydation mit Brom und folgender Hydrolyse mit Mineralsäuren in der Wärme soll Abbau eintreten. Erst dann ist die Isolierung der Oxydationsprodukte möglich, die teils in kristallisierter Form erhalten werden. *Levene* und *Kreider*²⁾ konnten auf diesem Wege aus Pektin *l*-Weinsäure isolieren.

Interessanterweise nimmt die Viskosität bei Perjodsäurezusatz sehr rasch ab. Sicher ist auch hierfür ein irreversibler Abbau des Pektins verantwortlich zu machen. Am Ende des Versuches ist kein Pektinstoff mehr durch Alkohol ausfällbar. Es wäre näher zu untersuchen, ob der Abbau durch die Oxydation selbst oder durch sekundäre Hydrolyse des instabilen, oxydierten Pektins erfolgt. Jodsäure wirkt bei gleichzeitiger Zugabe von Wpo.³⁾ nicht viskositätsvermindernd.

¹⁾ *E. L. Jackson* und *C. S. Hudson*, Am. Soc. **59**, 2049 (1937) und **60**, 989 (1938); *C. G. Caldwell* und *R. M. Hixon*, J. Biol. Chem. **123**, 595 (1938); *D. H. Grangaard*, *J. H. Michell* und *C. B. Purves*, Am. Soc. **61**, 1290 (1939); *G. F. Davidson*, J. Soc. Dyers Colour. **56**, 58 (1940); *V. C. Barry*, Soc. **1942**, 578; *G. Jayme*, *M. Sätre* und *S. Maris*, Naturwiss. **29**, 768 (1941); *G. Jayme* und *M. Sätre*, B. **75**, 1840 (1942); *B. Drake*, Bioch. Z. **313**, 388 (1943).

²⁾ J. Biol. Chem. **120**, 591 (1937).

³⁾ *H. Wieland*, B. **59**, 1171 (1926).

Tabelle 13.

Pektinabbau durch Perjodsäure.

0,25% Pektin.

Ostwald-Viskosimeter. 19° C.

Z der Pektinlösung ohne Perjodsäure = 1,85.

Pro 100 cm ³ : 250 mg H ₅ JO ₆		Pro 100 cm ³ : 500 mg H ₅ JO ₆ + 500 mg Natriumacetat	
Versuchsdauer in Minuten	Zähigkeitszahl Z	Versuchsdauer in Minuten	Zähigkeitszahl Z
4	0,58	6	0,34
8	0,40	9	0,29
18	0,26	17	0,20
150	0,05	90	0,12

Methylcellulose wird entsprechend ihrer Verätherung (Fehlen benachbarter Hydroxylgruppen) von der Perjodsäure kaum angegriffen. Erst nach sehr langer Einwirkungszeit sinkt die Viskosität etwas. Der Angriff der Perjodsäure unterscheidet sich also von dem durch Asc. oder zweiwertigem Eisen zusammen mit Wpo. Durch letztere Verbindungen wird ja die Methylcellulose auch abgebaut. Bei der Oxydation mit Perjodsäure handelt es sich sicher um eine stöchiometrische Reaktion, bei der keine Überträger mitwirken.

Zum Vergleich sei noch in Tabelle 14 die viskosimetrische Verfolgung einer Pektionoxydation mit Kaliumpermanganat mitgeteilt. Natürlich tritt oxydativer Abbau ein; die Geschwindigkeit der Viskositätsabnahme ist jedoch bedeutend geringer als bei früher angeführten Messungen, bei denen relativ geringe Mengen an „Oxydationsmitteln“ verwendet wurden.

Tabelle 14.

Pektinabbau durch Kaliumpermanganat.

0,25% Pektin.

0,05-n. KMnO₄.

Ostwald-Viskosimeter. 19° C.

Versuchsdauer in Stunden	Ohne Säure- zusatz	Zusatz von 0,5 cm ³ konz. H ₂ SO ₄ pro 100 cm ³
	Zähigkeitszahl Z	
0,25	1,88	1,64
0,5	1,64	1,52
1,0	1,59	1,10
16	0,69	0,12

1,2) *Versuchsergebnisse unter Berücksichtigung der Literatur.*

Das Pektin gilt allgemein als ziemlich oxydationsbeständig im sauren Reaktionsbereich. So konnte auch durch Jod und Brom nur eine ganz geringe Abnahme der Viskosität bei Pektinlösungen beobachtet werden. Die Oxydation durch Kaliumpermanganat erfolgt verhältnismässig langsam. Unter gewissen Bedingungen wird jedoch, wie die vorliegenden viskosimetrischen Daten zeigen, das Pektin sehr leicht oxydativ zerstört. Es ist durchaus möglich, dass dieser Weg des Pektinabbaus auch pflanzenphysiologische Bedeutung besitzt. Die Degradation durch Ascorbinsäure und aktives Wasserstoffperoxyd erfolgt auf anderem Wege als durch Säure und Alkali in der Hitze und durch die spezifisch wirkende Pektinase, die glycosidische Bedingungen hydrolysiert. Auch die rasche Oxydation des Pektins durch Perjodsäure, die neben der Glykolspaltung noch einen Zerfall der Makromolekel bewirkt, nimmt eine Sonderstellung ein.

Bereits einige Angaben der Literatur weisen in der gleichen Richtung wie die eigenen Versuche. *Säverborn*¹⁾ zeigte, dass sehr hochmolekulare Pektine aus Apfel- und Zitronensaft in wässriger Lösung unter Bedingungen, die einer hydrolytischen Spaltung wenig günstig sind, rasch abgebaut werden. Vielleicht ist auch der von *Joslyn* und *Sedky*²⁾ beobachtete schnelle Pektinabbau in Orangensaften teils auf Oxydation zurückzuführen. Die Säfte sind reich an Asc., und eine Oxydation wird erst beim Kontakt mit der Luft möglich. Interessant sind die Untersuchungen von *Mehlitz*³⁾ über die Lagerung von Obstmark, besonders bei Luftzutritt. Aus seinem Zahlenmaterial geht hervor, dass während des Lagerns sowohl der Gehalt an gelierfähigem Pektin als auch an Asc. abnimmt. Er vermutet jedoch keine Beziehung zwischen diesen beiden Verlusten. *Mehlitz* schreibt: „Trotz der Inaktivierung pektinabbauender Enzyme durch Hitze bei der Markherstellung findet demnach eine Pektolyse statt, bei der die Aufspaltung der Pektinmolekülketten in der Hauptsache durch physikalisch-chemische Einflüsse bewirkt wird.“ Bei den Untersuchungen von *van Robertson*, *Ropes* und *Bauer*⁴⁾ über den Mucinabbau findet sich auch eine viskosimetrische Bestimmung an Pektin. Eine Lösung mit Phosphatpuffer bei gleichzeitiger Zugabe relativ sehr hoher Mengen an Wpo. und Asc. nimmt rasch durch Pektinabbau an Viskosität ab. Der von *Dwight* und *Kersten*⁵⁾ festgestellte irreversible Zerfall von Pektin bei Bestrahlung des Pulvers mit *Röntgen*-Strahlen steht eventuell den hier beobachteten Er-

¹⁾ Koll. Z. **90**, 41 (1940).

²⁾ Plant Physiology **15**, 675 (1940).

³⁾ Vorratspflege, Lebensmittelforsch. **4**, 572 (1941).

⁴⁾ Biochem. J. **35**, 903 (1941).

⁵⁾ J. Phys. Chem. **42**, 1167 (1938).

scheinungen nahe. Vielleicht handelt es sich nicht nur um eine direkte Strahlenwirkung, sondern zum Teil auch um eine intermediäre Bildung von aktiven Wpo., das das Pektin oxydiert.

Die eigenen Messungen zeigen, dass dem Wpo. eine bedeutende Rolle bei der Pektinzerstörung zukommt. Wpo. baut bereits allein Pektin ab. Es ist unbekannt, ob bei dieser Degradation Spuren von Aktivatoren wie Schwermetallionen mitwirken. Durch Temperaturerhöhung wird das Wpo. stark aktiviert.

Die Asc. nimmt beim Pektinabbau durchaus keine Sonderstellung ein. Sie ist bei neutraler Reaktion am wirksamsten. Temperatursteigerung hat auch hier einen beschleunigenden Einfluss. Die Asc. wirkt nur, wenn sie sich durch Sauerstoff, Wpo. oder Überträger wie Methylenblau dehydrieren kann. Bei der Koppelung mehrerer Elektronen- bzw. Wasserstoffüberträger scheint der Abbau gefördert zu werden. Die Asc. spielt die Rolle eines Induktors, indem sie bei der Autoxydation die Oxydation des Pektins ermöglicht. Wenn nur wenig Sauerstoff zur Verfügung steht, oxydiert sich zunächst die Asc. selbst, und für die Pektinoxydation ist kaum mehr Sauerstoff vorhanden. So liesse sich vielleicht erklären, dass bei den Messungen von Tabelle 2 die Geschwindigkeit des Abbaus nicht bei der höchsten Asc.-Konzentration am grössten ist. Sonst geht der Pektinabbau der Asc.-Oxydation meist parallel. Dehydroasc. baut Pektin nur langsam ab. Irreversibel oxydierte Asc. wirkt gar nicht mehr. Es ist schwer zu entscheiden, ob ein intermediäres, radikalartiges Oxydationsprodukt der Asc. oder das bei der Autoxydation der Asc. entstehende Wpo. in statu nascendi für den Pektinabbau verantwortlich ist. — Der Abbau wird durch Schwefelwasserstoff und schweflige Säure, die die Oxydation der Asc. verhindern, verunmöglicht.

Besonders rasch erfolgt der Abbau, wenn Wpo. und Asc. der Pektinlösung zugesetzt werden. Auch die Oxydation der Asc. erfolgt in diesem System bemerkenswert rasch. Zucker oder Alkohol, die wahrscheinlich selbst zum Teil oxydiert werden, verlangsamen den Pektinabbau deutlich.

Andere ähnliche Endiole wie Redukton und Reduktinsäure wirken analog der Asc. Die abbauende Wirkung von Wpo. kann z. B. auch durch Zugabe von Hydrazin, Hydroxylamin und Eisen-(II)-salzen erhöht werden.

Viskosimetrische Bestimmungen liefern einen Anhaltspunkt für das relative Molekulargewicht des Pektins (*Deuel*¹⁾). Diese Methodik allein genügt jedoch keineswegs zur Abklärung des Reaktionsmechanismus, sie zeichnet sich durch ihre Empfindlichkeit aus; denn bereits Oxydationen geringen Umfangs sind viskosimetrisch leicht zu erfassen. Wertvoll wäre die genaue Bestimmung des Sauerstoff- oder Wpo.-Verbrauches. Vor allem wäre aber die Bestimmung der Abbauprodukte des Pektins, die hier, wie allgemein bei hochmolekularen Verbindungen, schwierig ist, erwünscht. Es ist nicht bekannt, ob der

¹⁾ Ber. Schweiz. Bot. Ges. 53, 219 (1943).

Zerfall des Pektins direkt durch Oxydation oder Dehydrierung erfolgt oder erst durch eine sekundäre Hydrolyse des instabilen, hochpolymeren oxydierten Pektins. Ebenso ist ungeklärt, ob das aktivierte Oxydationsmittel oder das aktivierte Substrat den Abbau auslöst. Immerhin lässt sich der geschilderte Abbau zusammen mit zahlreichen ähnlichen Reaktionen der Literatur einheitlich betrachten und besser erklären.

2) Ähnliche Abbauvorgänge an Mucin und anderen Substraten nach Angaben der Literatur.

Die eigenen Untersuchungen über den oxydativen Abbau des Pektins zeigen enge Beziehungen zu zahlreichen Oxydationen mit Wpo. und Ozon, zu gekoppelten und katalytischen Oxydationen, zu Autoxydationen usw. Dieser Zusammenhang lässt sich besonders leicht z. B. am Mucinabbau nachweisen. Es sollen aber ausserdem zum Vergleich noch Oxydationen mit Asc. und mit Wpo. besonders an hochmolekularen Substraten — ohne Streben nach vollständiger Erfassung der Literatur — besprochen werden.

2,1) Abbau von Mucin.

Mucine sind im tierischen Körper weit verbreitete, kompliziert gebaute, hochpolymere Kohlehydrate. Der Abbau des Mucins kann wie der des Pektins durch Abnahme der Viskosität der wässrigen Lösungen oder Bestimmung der Fällbarkeit z. B. durch Alkoholzusatz ermittelt werden. Die irreversible Verkürzung der Makromoleküle kann durch spezifische, die glycosidischen Bindungen hydrolysierende Enzyme, die Mucinasen, erfolgen. Physiologisch ist der Mucinabbau deshalb von Bedeutung, weil er einer gesteigerten Gewebspermeabilität parallel geht. Die Mucinasen sind mit den „spreading“ oder „diffusing factors“ identisch. Sie begünstigen die Farbstoff- und Infektionsausbreitung in der Haut¹⁾. Mucinasen finden sich in Hodenextrakten²⁾ und in Extrakten verschiedener Bakterien³⁾. Mikroorganismen können also Mucinasen ähnlich wie Pektinasen als erste Angriffswaffe gegen den höheren Organismus verwenden.

Ein Mucinabbau oder eine gesteigerte Gewebspermeabilität kann nun auch durch verschiedene niedermolekulare Verbindungen auf oxydativem Wege wie beim Pektin erfolgen, so z. B. durch Diazverbindungen wie p-Diazobenzolsulfosäure oder durch Wpo. zusammen mit Asc. oder Phenylhydrazin⁴⁾. Zum Unterschied vom Abbau mit Mucinasen werden hier keine reduzierenden Gruppen frei. Wpo. allein soll beim Mucin ohne Wirkung sein. *Van Robertson* und Mitarbeiter, die mit Phosphatpuffern arbeiteten, halten die Degradation für eine Phosphorolyse. — Wie weit dieser unspezifische, oxydative Abbau physiologische Bedeutung besitzt, ist wie beim Pektin unbekannt.

¹⁾ *A. Claude*, *Science* **78**, 151 (1933); *D. McClean* und *C. W. Hale*, *Nature* **145**, 867 (1940).

²⁾ *E. Chain* und *E. S. Duthie*, *Nature* **144**, 977 (1939); *L. Hahn*, *Bioch. Z.* **315**, 83 (1943).

³⁾ *K. Meyer*, *R. Dubos*, *E. M. Smyth*, *J. Biol. Chem.* **118**, 71 (1937); *W. B. van Robertson*, *M. W. Ropes* und *W. Bauer*, *J. Biol. Chem.* **133**, 261 (1940); *D. McClean* und *C. W. Hale*, *Biochem. J.* **35**, 159 (1941).

⁴⁾ *G. Favelli*, *Nature* **145**, 866 (1940); *J. Madinaveitia* und *T. H. H. Quibell*, *Biochem. J.* **35**, 453 (1941); *W. B. van Robertson*, *M. W. Ropes* und *W. Bauer*, *Biochem. J.* **35**, 903 (1941).

2,2) *Abbau anderer Substrate.*

2,21) *Abbau durch Ascorbinsäure.*

Die Asc. und ähnliche Endiole nehmen als Aktivatoren der Oxydationen durchaus keine Sonderstellung ein. Viele andere Verbindungen wie z. B. Thioglykolsäure, Glutathion, Isatin, Lactoflavin und Pyocyanin besitzen ähnliche Eigenschaften. Allgemein gehören hierher elektroaktive Verbindungen oder Verbindungen, die mit Redoxindikatoren reagieren.

Über die physiologische Bedeutung der Asc. als Überträger bei der Zellatmung ist wenig Exaktes bekannt¹⁾. Ehrke²⁾ vermutet bei seinen Untersuchungen über die Eisenfleckigkeit der Kartoffel, dass die Asc. die Atmung beschleunigt, da an den erkrankten Stellen Asc. angereichert ist. Er betont die Bedeutung des Redoxpotentials für die Gewebeerstörung. Auch nach Wacholder³⁾ ist die Asc. als Förderer der Oxydation zu betrachten. Er stellte die Umsatztheorie der Asc.-Wirkung auf. Danach ist die Asc. nur dann wirksam, wenn sie sich oxydieren kann. Huszak⁴⁾ meint, dass die Asc. zum Oxydasesystem der Pflanze gehört. — Das grosse Beobachtungsmaterial ermöglicht noch keine eindeutigen Schlüsse auf die Funktion. Allgemein kann gesagt werden, dass die Asc. sowohl Oxydationen fördern, als auch als Oxydationsschutz (z. B. bei der Dopareaktion) dienen kann. Besonders eingehend ist der Einfluss der Asc. auf die Aktivität verschiedener Enzyme geprüft worden. Es wurden Förderungen und Hemmungen beobachtet.

Oft wird die Asc. selbst als eine Art Enzymmodell betrachtet⁵⁾. Die verschiedenen Reaktionen, die sie induziert, beweisen ihren Fermentcharakter jedoch nicht einwandfrei. Die Asc. dient als Modell einer Dehydrogenase, Phosphatase, Esterase und besonders Peroxydase. Das Wpo. muss dem Reaktionsgemisch nicht unbedingt zugesetzt werden, da bei der Autoxydation der Asc.⁶⁾ bereits Wpo. entsteht. Die Oxydation der Asc. wird meist durch Schwermetallionen katalysiert, sie erfolgt auch durch Hämoglobin und Lactoflavin⁷⁾ oder durch Ascorbinasen. Asc. wird auch vom Wpo. oxydiert. Schwermetallionen scheinen hier nicht nötig zu sein.

Wir wollen kurz einige einfache Systeme betrachten, bei denen die Asc. ähnlich wie bei den eigenen Beobachtungen am Pektin Oxydationen fördert.

Lemoigne, Monguillon und Devau⁸⁾ zeigten, dass salpetrige Säure durch Sauerstoff bei Anwesenheit von Asc. rasch oxydiert

¹⁾ J. H. Quastel und A. H. M. Wheatley, *Biochem. J.* **28**, 1014 (1934); A. Szent Györgyi, *B.* **72**, 53 (1939); P. Holtz und W. Koeh, *Klin. Woch.schr.* **21**, 169 (1942); F. G. Fischer, *Erg. Enzymforsch.* **8**, 185 (1939); H. T. A. Haas, *Vit. und Horm.* **3**, 165 (1943) usw.

²⁾ *Bioch. Z.* **278**, 195 (1935).

³⁾ *Klin. Woch.schr.* **21**, 893 (1942).

⁴⁾ *Z. physiol. Ch.* **247**, 239 (1937).

⁵⁾ H. Tauber, *Erg. Enzymforsch.* **7**, 301 (1938).

⁶⁾ E. S. G. Barron, R. H. de Meio und F. Klemperer, *J. Biol. Chem.* **112**, 625 (1935); H. Borssook, H. W. Davenport, C. E. P. Jeffreys und R. C. Warner, *J. Biol. Chem.* **117**, 237 (1937); C. M. Lyman, M. O. Schultze und C. G. King, *J. Biol. Chem.* **118**, 757 (1937); P. Holtz und G. Triem, *Z. physiol. Ch.* **248**, 1 (1937); J. C. Ghosh und P. C. Rakshit, *Bioch. Z.* **289**, 15 (1937); J. C. Ghosh, *J. Indian Chem. Soc.* **15**, 1 (1938); K. Yamafuji, K. So und H. Tin, *Bioch. Z.* **300**, 414 (1939); A. O. Dekker und R. G. Dickinson, *Am. Soc.* **62**, 2165 (1940); A. Lwoff und M. Morel, cit. in C.: *Ann. Inst. Pasteur* **68**, 323 (1942).

⁷⁾ M. Fischer, *Bioch. Z.* **292**, 271 (1937); F. G. Hopkins, cit. in C.: *C. R. Trav. Lab. Carlsberg* **22**, 226 (1938); D. B. Hand, E. S. Guthrie und P. F. Sharp, *Science* **87**, 439 (1938).

⁸⁾ cit. in C. **1940**, I, 237.

wird. Es ergab sich kein stöchiometrisches Verhältnis zwischen oxydierter Asc. und gebildeter Salpetersäure.

Bereits 1933 stellten *Jorissen* und *Belinfante*¹⁾ eine durch Asc. induzierte Oxydation der Milchsäure fest. Sie sprechen von Sauerstoffaktivierung. Sich oxydierende Asc. oxydiert auch Arsenit und Naphthalin (*Jorissen*)²⁾. *Jorissen*³⁾ und *Jorissen* und *Dekking*⁴⁾ haben auch die Oxydation von Glucose durch Asc. studiert. Es handelt sich um keine echte Katalyse. Die gebildete Dehydroasc. kann jedoch zum Teil wieder zu Asc. durch die Glucose reduziert werden. Der Sauerstoffverbrauch ist in Gegenwart von Glucose etwa doppelt so gross als in einer Lösung von Asc. allein. Im ganzen ist also die Oxydation der Glucose sehr gering. So konnten wir auf polarimetrischem Wege die Zuckeroxydation nicht feststellen. *Holtz*⁵⁾ kommt zu ganz ähnlichen Resultaten wie *Jorissen*, der zeigte, dass auch Glucuronsäure ähnlich wie Asc. wirken kann. Es sei hier an die Untersuchungen von *von Euler* und *Bolin* aus dem Jahre 1908⁶⁾ erinnert, wonach durch Calciumsalze verschiedener Oxyssäuren wie Glykol- und Zitronensäure mehrwertige Phenole bei Anwesenheit von Sauerstoff und Mangansalzen oxydiert werden.

Die Beschleunigung der Autoxydation von ungesättigten Fettsäuren durch Asc. wurde unter anderen von *Holtz*⁷⁾ und *Süllmann*⁸⁾ beobachtet. Dabei übertrug die Asc. das Vielfache der Menge an Sauerstoff, die zur eigenen Oxydation nötig ist. Es ist sicher die leichte reversible Oxydation und Reduktion der Asc. von Bedeutung. Nach *Deutsch*, *Kline* und *Rusch*⁹⁾ vermittelt Asc. auch die Oxydation von Phosphatiden.

Heard und *Welch*¹⁰⁾ beobachteten, dass das primäre Oxydationsprodukt der Asc. Aminosäuren oxydiert. *Abderhalden*¹¹⁾ zeigte, dass durch Sauerstoff, Eisenverbindungen und Asc. verschiedene Aminosäuren unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Ammoniak zu Aldehyden oxydiert werden. *Edlbacher* und *von Segesser*¹²⁾ fanden gleichzeitig mit *Holtz*¹³⁾ die Oxydation von *Histidin* durch Asc. Es wurden relativ hohe Asc.-Mengen verwendet, teilweise bei Zugabe

1) J. Soc. Chem. Ind. **52**, 896 (1933); Science **79**, 13 (1934); R. **55**, 374 (1936).

2) cit. in C. **1937**, I, 3982.

3) cit. in C.: Chem. Weekblad **38**, 646 (1941).

4) R. **62**, 431 (1943).

5) *Naunyn-Schmiedeberg's Arch.* **182**, 109 (1936), cit. in C.

6) Z. physiol. Ch. **57**, 80 (1908) und **60**, 1 und 72 (1909).

7) *Naunyn-Schmiedeberg's Arch.* **182**, 98 (1936), cit. in C.

8) Helv. **26**, 1114 (1943).

9) J. Biol. Chem. **141**, 529 (1941).

10) Biochem. J. **29**, 998 (1935).

11) Fermentforsch. **15**, 522 (1938), cit. in C.

12) Naturwiss. **25**, 556 (1937); Bioch. Z. **290**, 370 (1937).

13) Naturwiss. **25**, 14 und 251 (1937); Z. physiol. Ch. **248**, 5 (1937).

von Eisen(III)-salzen. Für die oxydative Desaminierung und die Aufspaltung des Imidazolringes ist Sauerstoff nötig, den man durch die Versuchslösung strömen liess. Die Lösungen werden dabei dunkel. Die Asc. wird allmählich verbraucht. Die Wirkung der Asc. ist also ähnlich wie die der Leberhistidase, die jedoch wie Pektinase und Mucinase nicht oxydativ, sondern hydrolytisch spaltet. Nach *Borghì* und *Tarantino*¹⁾ soll jedoch die Hauthistidase nur bei Anwesenheit von Sauerstoff oxydativ abbauen. Auch die Histaminase desaminiert nach *Edlbacher* und *Zeller*²⁾ oxydativ. — Asc. induziert ebenfalls z. B. die Oxydation des Tyrosins nach *Daoud* und *El Ayyadi*³⁾.

Als Fermentmodelle zur oxydativen Desaminierung wurden wiederholt neben Asc. Adrenalin, Brenzcatechin, Hydrochinon und andere Chinone verwendet⁴⁾. Auch beim Pektin ist nach eigenen Versuchen ein Abbau durch derartige Verbindungen möglich.

Viele Untersuchungen zeigen, dass Hämine und Hämoglobin durch Asc. und Sauerstoff in Wasser oder Pyridin leicht oxydiert werden⁵⁾. Dabei entstehen grüne, eisenfreie, den Gallenfarbstoffen nahestehende Verbindungen. Die gekoppelte Oxydation ist auch hier wie bei Pektin und Mucin für Asc. nicht spezifisch. Man erhält mit Wpo. oder Hydrazin (*Warburg* und *Negelein*⁶⁾) ganz ähnliche Oxydationsprodukte. *Lemberg* und Mitarbeiter wiesen nach, dass die Oxydation durch Katalase stark gehemmt wird. Dies spricht für die Bedeutung des bei der Autoxydation der Asc. entstehenden Wpo. Es soll jedoch auch ohne intermediäre Bildung von Wpo. eine Oxydation stattfinden können.

An hochmolekularen Verbindungen liegt neben den Beobachtungen an Mucin und Pektin eine ältere Arbeit von *Woker* und *Antener*⁷⁾ an Stärke vor. Die Autoren schreiben der autoxydierten Asc. eine diastatische Wirkung zu. Die Stärkelösungen werden klarer und schwerer durch Jod färbbar. Sicher handelt es sich aber auch hier nicht wie bei der Diastasewirkung um eine reine Hydrolyse, sondern um eine oxydative Hydrolyse.

Für die oxydierende Wirkung der Asc. ist sicher das bei der Autoxydation gebildete aktive Wpo. (in statu nascendi) von Bedeutung. Vielleicht spielt auch die von *Bezssonoff* und *Woloszyn*⁸⁾ ange-

¹⁾ Bioch. Z. **305**, 101 (1940).

²⁾ Helv. **20**, 717 (1937).

³⁾ Biochem. J. **32**, 1424 (1938).

⁴⁾ *S. Edlbacher* und *J. Kraus*, Z. physiol. Ch. **178**, 239 (1928); *K. Schwurth*, Bioch. Z. **254**, 148 (1932); *B. Kisch*, Bioch. Z. **242**, 1 (1932) und **250**, 135 (1932); *W. Langenbeck*, *R. Schaller* und *K. Arneberg*, B. **75**, 1483 (1942).

⁵⁾ *P. Karrer*, *H. von Euler* und *H. Hellström*, Arkiv Kemi B. **11**, 6 (1933); *S. Edlbacher* und *A. von Segesser*, Naturwiss. **25**, 461, 557 und 667 (1937); *G. Barkan* und *O. Schales*, Z. physiol. Ch. **248**, 96 (1937); *F. Haurowitz*, Enzymologia **4**, 139 (1937); *R. Lemberg* und Mitarbeiter, Nature **139**, 1016 (1937); **140**, 65 (1937); Biochem. J. **32**, 173 (1938); **33**, 754 (1939); *H. Fischer* und *H. Libowitzky*, Z. physiol. Ch. **251**, 198 (1938) und **255**, 209 (1938); *E. Stier*, Z. physiol. Ch. **275**, 155 (1942).

⁶⁾ B. **63**, 1816 (1930).

⁷⁾ Helv. **20**, 144 (1937).

⁸⁾ C. r. **203**, 275 (1936) und Bull. biol. **20**, 93 (1938).

nömmene Oxydationsstufe zwischen Asc. und Dehydrasc., die wenig stabil ist, eine Rolle. Ob eine Substrataktivierung durch Komplexbildung mit der Asc. möglich ist, ist nicht untersucht. Durch Zugabe von Wpo. dürfte in allen beschriebenen Fällen die Asc.-Wirkung noch wesentlich gesteigert werden. — Da die Asc. teils verbraucht wird, dürfte es sich nirgends um eine reine Katalyse handeln. Man hat es aber auch nicht mit einer eindeutig gekoppelten Oxydation zu tun; denn dann sollte sich der verbrauchte Sauerstoff gleichmässig auf Asc. und Substrat verteilen, oder es sollte wenigstens ein stöchiometrisches Verhältnis bestehen. Deshalb schreibt man der Asc. am einfachsten die Rolle eines Induktors oder Aktivators der Oxydation zu. Die Oxydationsförderung ist wenig substrat-spezifisch.

2,22) Abbau durch Wasserstoffperoxyd.

Bei den meisten von uns angestellten Abbauversuchen an Pektin spielt das Wpo. eine wesentliche Rolle. Seine Entstehung bei Dehydrierungen kann auch bei physiologischen Prozessen beobachtet werden. Zum grössten Teil wird es hier jedoch durch Katalasen zersetzt und kann so nicht mehr peroxydatisch wirken. Bei *Acetobacter peroxydans* wird aber z. B. nach *Wieland* und *Pistor*¹⁾ Wpo. unmittelbar zum oxydativen Abbau verwendet.

Der Abbau verschiedenster organischer Verbindungen durch Wpo. ist sehr viel untersucht worden, z. B. Zucker (*Nef*²⁾; *Bernhauer* und *Nistler*³⁾), aliphatische Alkohole (*Späth*, *Paile* und *Schmid*⁴⁾), aromatische Verbindungen (*von Wacek* und *von Bezdard*⁵⁾). Durch verschiedene Zusätze, oft nur in geringen Mengen, kann die oxydative Wirkung des Wpo. stark erhöht werden. Hier ist vor allem die von *Fenton*⁶⁾ eingehend untersuchte Wirkung des Eisen(II)-ions zu nennen. *Walton* und *Christensen*⁷⁾ untersuchten den katalytischen Einfluss der Eisenverbindungen bei der Oxydation von Äthanol, *Salley*⁸⁾ bei Mannit. Vor allem hat *Wieland*⁹⁾ die Aktivierung von Sauerstoff und Wpo. durch Eisen-Verbindungen und die Kinetik der Oxydation verschiedener anorganischer und organischer Verbindungen eingehend studiert. Häufig beobachtete er, analog unseren eigenen Erfahrungen an der hochpolymeren Methylcellulose, dass zweiwertiges Eisen viel wirksamer ist als dreiwertiges.

Uns interessiert hier vor allem die Wirkung des Wpo. auf hochmolekulare Verbindungen. Prinzipiell ist der Angriff der gleiche wie bei niedermolekularen Substanzen. Er erscheint hier nur oft deshalb viel bedeutender, weil durch eine geringfügige Oxydation Eigenschaften wie z. B. die Viskosität sehr stark verändert werden. Dies gilt ganz

¹⁾ A. **522**, 116 (1936).

²⁾ A. **403**, 204 (1914).

³⁾ Bioch. Z. **205**, 230 (1929).

⁴⁾ B. **74**, 1552 (1941).

⁵⁾ *H. Wieland* und *W. Franke*, A. **457**, 1 (1927) und **464**, 101 (1928); *W. Franke*, Naturwiss. **30**, 342 (1942).

⁵⁾ B. **74**, 845 (1941).

⁶⁾ Soc. **65**, 899 (1894) und **75**, 1 (1899).

⁷⁾ Am. Soc. **48**, 2083 (1926).

⁸⁾ J. Phys. Chem. **38**, 449 (1934).

allgemein, nicht nur für den hier interessierenden Abbauweg. So sinkt z. B. die Viskosität sehr stark bei der Oxydation der Cellulose in Kuproxam durch sehr wenig Permanganat nach *Staudinger* und *Jurisch*¹⁾. Der oxydative Abbau erfolgt in homogener Lösung bedeutend rascher als im heterogenen System nach *Kalb* und *Falkenhagen*²⁾. Untersucht ist vor allem die Oxydation des Kautschuk und der Cellulose. Bei der Cellulose muss jedoch der Oxydation nicht unbedingt eine Abnahme des Polymerisationsgrades parallel gehen. Der Reaktionsmechanismus ist noch wenig geklärt³⁾. Die Stabilität der Makromolekeln wird durch die Oxydation auf alle Fälle stark vermindert, so dass der Abbau dann leicht durch eine sekundäre Hydrolyse erfolgen kann. Der oxydative Angriff der Cellulose besteht wahrscheinlich häufig in einer Glykospaltung, die für Bleitetracetat und Perjodsäure charakteristisch ist. Dadurch entstehen sehr labile Esterzellulosen.

Bereits 1911 zeigten *Neuberg* und *Miura*⁴⁾ auf chemischem Wege, dass Wpo. bei Zusatz von Eisensalzen, meist in dreiwertiger Form, hochmolekulare Substanzen nicht nur oxydieren, sondern auch hydrolytisch abbauen kann. Die Spaltung ist ähnlich wie bei der Einwirkung von Fermenten oder beim drastischen Angriff der Säure- oder Alkalihydrolyse. *Neuberg* und *Miura* stellten Hydrolyse bei Ovalbumin, Gelatine, Glykogen, Stärke, Nucleinsäure, Chondroitinschwefelsäure und Lecithin fest. — Sehr oft wird von der hydrolytischen Wirkung des Wpo. auf Polysaccharide berichtet. Es sei an dieser Stelle nur betont, dass das Auftreten von Aldehydgruppen durchaus nicht für eine Spaltung der glycosidischen Gruppen beweisend ist; denn bei der Oxydation z. B. durch Perjodsäure können auch Aldehydgruppen entstehen. Ausserdem kann, wie schon gesagt, die Hydrolyse auch sekundärer Natur sein.

Der Einfluss von Wpo. auf Cellulose ist wiederholt studiert worden, da die Bleiche der Fasern auf diesem Wege⁵⁾ erfolgen kann. Die Untersuchungen beziehen sich stets auf stark alkalisches Milieu, meist bei erhöhter Temperatur und hoher Peroxydkonzentration. Es tritt meist sehr starke Degradation der ungelösten Cellulose ein.

Interessant ist die dem Pektinabbau sehr ähnliche Oxydation der Cellulose im heterogenen System bei der Hypochloritbleiche, wenn Farbstoffe, vor allem gelbe und orange, in reduzierter Form vorhanden sind. Die Cellulose wird bei Anwesenheit dieser Farbstoffe viel rascher zerstört. Auch sie stellen wie Asc. Aktivatoren der Oxydation dar, die bei der Autoxydation die Oxydation anderer Substanzen begünstigen⁶⁾. Der rascheste Abbau erfolgt auch hier bei neutraler Reaktion. Dass Diazoverbindungen den oxydativen Abbau fördern, zeigte sich schon bei der Degradation des Mucins. Auch durch Zusatz von Eisen(II)-salzen zur Hypochloritbleiche wird der Celluloseabbau beschleunigt. Nach *Turner*, *Nabar* und *Scholefield* ist auch hier die intermediäre Bildung von Wpo. von Bedeutung. Auch direkter Zusatz von Wpo. zur Bleiche fördert den Abbau. Schon seit

¹⁾ B. **71**, 2283 (1938). ²⁾ B. **60**, 2514 (1927).

³⁾ *G. F. Davidson*, J. Soc. Dyers Colour. **56**, 58 (1940); *H. Staudinger* und *A. W. Sohn*, J. pr. [2] **155**, 177 (1940); *O. Eisenhut*, J. pr. [2] **157**, 338 (1941).

⁴⁾ Bioch. Z. **36**, 37 (1911).

⁵⁾ *J. Craik*, J. Soc. Chem. Ind. **43**, 171 (1924); *J. Jurisch*, Z. angew. Ch. **54**, 305 (1941); *H. Baier* und *W. Hundt*, *Melliand's Text.-ber.* **24**, 73 (1943).

⁶⁾ *H. A. Turner*, *G. M. Nabar* und *F. Scholefield*, J. Soc. Dyers Colour. **51**, 5 und **345** (1935) und **53**, 5 (1937).

langem ist bekannt, dass Farbstoffe bei der Oxydation Peroxyde bilden (*Gebhard*¹⁾). Auch *Haller* und *Wyszewianski*²⁾ haben die sensibilisierende Wirkung von Diazofarbstoffen auf die Zerstörung der Cellulosefasern am Licht festgestellt.

Wiederholt wurde der Abbau von Stärke durch Wpo. beobachtet³⁾. *Gatin-Gruzewska*⁴⁾ stellte dabei eine ständige Zunahme der Acidität fest. Die reduzierenden Gruppen durchlaufen dabei ein Maximum als Funktion der Zeit, wie wir es auch beim Pektin ermitteln konnten. Die Stärkelösungen werden klarer. Dies spricht bereits für eine irreversible Molekelverkürzung. Auch *Samec*⁵⁾ beschreibt die oxydierende und hydrolysierende Wirkung des Wpo. Interessant erscheinen auch die wiederholt angezweifelten Resultate von *Biedermann* und *Jernakoff*⁶⁾. Sie zeigten, dass die oxydative Hydrolyse der Stärke mit Wpo. durch verschiedene anorganische und organische Zusätze sehr stark beschleunigt werden kann. Es handelt sich also um Peroxydasemodelle. Die Beobachtungen sind rein qualitativ: Bläuung von Guajaktinktur, Verflüssigung der Stärke und Verschwinden der Blaufärbung durch Jod. — *Seck* und *Fischer*⁷⁾ berichten über die Abnahme der Viskosität einer Stärkelösung bei der Einwirkung von Natriumperoxyd.

*Fernau*⁸⁾ beschreibt eine Viskositätsverminderung einer Agarlösung durch Wpo.

Nach *Elöd*, *Nowotny* und *Zahn*⁹⁾ werden auch Eiweisse durch Wpo. unter Hydrolyse der Peptidbindungen, wie bereits früher von *Neuberg* festgestellt wurde, abgebaut. Wie beim Pektin wird der Abbau durch Wpo. bei Zusatz von Phenylhydrazin sehr stark beschleunigt. So werden nach *Albers*, *Pohl* und *Schneider*¹⁰⁾ durch Wpo. und Phenylhydrazin oder durch mit Wpo. aktiviertes Pepsidin¹¹⁾ proteolytische Spaltungen studiert. Der Beweis dafür, dass es sich jedoch um eine reine Hydrolyse handelt, wird nicht erbracht. — Auch z. B. Hämatoporphyrin betrachtet *Boyd*¹²⁾ als künstliches proteolytisches Enzym. Bei Belichtung und Gegenwart von Sauerstoff bedingt es einen raschen Abbau von Serumalbumin. (Wegen Häminkatalyse s. *Langenbeck*¹³⁾). Dass Asc. Eiweissmakromolekeln spaltet, konnte aus der Literatur nicht entnommen werden.

¹⁾ Z. angew. Ch. **23**, 820 (1910).

²⁾ *Melliand's Text.-ber.* **17**, 217 (1936).

³⁾ *C. Wurster*, cit. B. **22**, 145 (1889); *A. von Asbóth*, cit. C. **1892**, II, 867.

⁴⁾ C. r. **148**, 578 (1909) und Bl. [4] **7**, 744 (1910).

⁵⁾ Koll.-chem. Beih. **33**, 103 (1931) und B. **73**, [A] 85 (1940).

⁶⁾ Bioch. Z. **149**, 309 (1924) und **150**, 477 (1924).

⁷⁾ Koll. Z. **93**, 207 (1940).

⁸⁾ Bioch. Z. **102**, 246 (1920).

⁹⁾ *Melliand's Text.-ber.* **23**, 313 (1942).

¹⁰⁾ Bioch. Z. **314**, 344 (1943). ¹¹⁾ B. **75**, 1859 (1942).

¹²⁾ J. Biol. Chem. **103**, 249 (1933).

¹³⁾ Hdb. d. Enzymologie 325 (1940), Leipzig.

Viele Versuche zeigen, dass Bestrahlung eine sehr ähnliche Wirkung wie aktiviertes Wpo. besitzt. Sicher ist auch die peroxydatische Wirkung von Bestrahlung durch intermediäre Bildung von aktiviertem Wpo. zu erklären. Oft ist es schwer diese Wirkung von der reinen Photolyse zu trennen. Bei hochmolekularen Verbindungen ist auch hier die Viskosimetrie geeignet. Bereits *Neuberg* zeigte vor mehr als dreissig Jahren, dass der photokatalytische Abbau dem durch Wpo. ähnlich ist. Nach *Fernau* nimmt die Viskosität von Agarlösungen durch Radiumbestrahlung ab. *Steurer*¹⁾ und *Steurer* und *Martens*²⁾ stellten starken Abbau von Methylcellulose in Dioxan durch U.V.-Bestrahlung fest. Die Begünstigung des oxydativen Abbaus durch Licht und U.V. ist bei Cellulose und Kautschuk vielfach beobachtet worden. Auch durch *Röntgen*-Bestrahlung (*Loiseleur*³⁾) werden verschiedenste Substanzen wie durch Peroxydasen angegriffen. Wiederholt wurde bestimmt (z. B. von *Risse*⁴⁾), dass im Wasser bei *Röntgen*-Bestrahlung Wpo. entsprechend der gelösten Sauerstoffmenge entsteht.

3) Allgemeines über den Reaktionsmechanismus.

Die Abbauvorgänge am Pektin sind den aus der Literatur zusammengestellten oxydativen Prozessen sehr ähnlich. Eine einheitliche Erklärung der Erscheinungen ist jedoch nur in grossen Zügen möglich.

Zunächst scheint dem Wasserstoffperoxyd eine besondere Bedeutung zuzukommen. Entweder wurde es dem System direkt zugeführt, oder es entsteht intermediär nach der *Wieland*'schen Theorie der Dehydrierung. Es ist allgemein bekannt, dass dieses Wpo. Sekundäroxidationen auslösen kann. In statu nascendi ist Wpo. besonders wirksam. Wpo. wird durch Temperatursteigerung oder durch Zusätze aktiviert und wird dadurch zu einem geeigneten Oxydationsmittel oder Wasserstoffakzeptor.

Zur Beschleunigung des Abbaus ist also das Vorhandensein von Aktivatoren wichtig. Sicher ist nicht stets die Bildung von Wpo. zum Angriff auf das Substrat nötig, sondern der Aktivator kann durch Wasserstoff- oder Elektronenübertragung direkt wirken. Aktivatoren sind Verbindungen wie Ascorbinsäure, Glutathion, Flavine, Hämine, Pyridinnucleotide, Diazofarbstoffe usw., auch Schwermetallionen, die ihre Wertigkeit wie Eisen, Mangan, Kupfer oder Cer ändern können. Die Überträger sind elektroaktiv oder werden es im vorliegenden System. Ihr Redoxpotential ist wesentlich für ihre Wirksamkeit. Die Aktivatoren scheinen zur Substratoxydation besonders geeignet, wenn sie anfangs in reduzierter Form vorliegen und sich in Gegenwart des Substrates oxydieren (gekoppelte oder induzierte Oxydation). Auch bei den eigenen Versuchen war zweiwertiges Eisen wirksamer als dreiwertiges und Asc. wirksamer als Dehydroasc. Der Überträger kann direkt durch Sauerstoff oder durch einen zweiten Überträger oxydiert werden.

¹⁾ Z. physikal. Ch. [B.] **47**, 127 (1940).

²⁾ B. **74**, 790 (1941).

³⁾ Bull. biol. **25**, 22 (1943).

⁴⁾ Z. physikal. Ch. [A] **140**, 133 (1929).

Die Wirkungsweise dieser chemisch einfachen Überträger ist ähnlich der der Enzyme der Desmolyse, speziell der Atmungsfermente (*Franke*¹⁾). Die behandelten Abbauvorgänge sind zum grössten Teil den desmolytischen Modellreaktionen einzureihen, die vor allem *Langenbeck*²⁾ studiert hat. Da es sich jedoch meist nicht um reine Katalyse handelt, sind die Überträger teils nicht als Katalysatoren, sondern als Aktivatoren oder Induktoren des Abbaus zu bezeichnen. Auch physiologisch spielen niedermolekulare, lösliche Redoxsysteme eine wichtige Rolle z. B. nach *Keilin* und *Hartree*³⁾ und *Green*, *Stickland* und *Tarr*⁴⁾.

Auf die besprochenen Oxydationen scheinen uns die theoretischen Betrachtungen von *Haber*⁵⁾, *Haber* und *Willstätter*⁶⁾ und *Weiss*⁷⁾ anwendbar zu sein, die sich auf Reaktionen, die durch verschiedene Desmolasen katalysiert werden, beziehen. Das Charakteristische dieser Theorie ist das Auftreten von Reaktionsketten unter Bildung freier Radikale (z. B. OH). Danach nimmt auch das Wasserstoffperoxyd keine Sonderstellung ein, es ist nur besonders zur Bildung von Reaktionsketten geeignet. Das Wesen von Aktivatoren besteht in der durch sie bewirkten Bildung von Radikalen, die die Oxydation oder Dehydrierung des Substrates bedingen. *Franke*⁸⁾ hat die Autoxydation als Kettenreaktion behandelt, *Kauffmann*⁹⁾ die Cellulosezerstörung durch Bleichlauge. Bei den von uns behandelten Reaktionen fällt die nach der Theorie der Kettenreaktionen schwer erklärbare Spezifität der Desmolasen ausser Betracht; denn alle besprochenen Reaktionen sind substrat-unspezifisch. Die oxydativen Abbauprozesse erfolgen im Gegenteil in homogener Lösung besonders rasch. — Anstelle der einfachen Radikale nach *Haber* und *Willstätter* sollen nach *Michaelis*, *Schubert* und *Smythe*¹⁰⁾ radikalartige, intermediäre Formen des Überträgers selbst eine Rolle spielen, zu denen wohl auch die von *Bezssonoff* und *Woloszyn*¹¹⁾ beschriebene Oxydationsstufe der Ascorbinsäure zu zählen ist.

Wahrscheinlich ist der hier behandelte Reaktionsmechanismus nicht nur für Abbauvorgänge gültig. Viele Enzyme können je nach den Bedingungen (Lage des Gleichgewichtes) ab- und aufbauen. Ähnlich können auch durch U.V.-Bestrahlung (*Dirscherl*¹²⁾) oder Röntgenbestrahlung (*Loiseleur*¹³⁾) Synthesen oder Reduktionen erfolgen.

¹⁾ Hdb. Enzymologie 674 (1940), Leipzig.

²⁾ Die organischen Katalysatoren und ihre Beziehungen zu den Fermenten 1935, Berlin.

³⁾ Proc. Roy. Soc. [B] **125**, 171 (1938).

⁴⁾ Biochem. J. **28**, 1812 (1934).

⁵⁾ Naturwiss. **19**, 450 (1931).

⁶⁾ B. **64**, 2844 (1931).

⁷⁾ J. Phys. Chem. **41**, 1107 (1937).

⁸⁾ A. **498**, 129 (1932).

⁹⁾ B. **65**, 179 (1932).

¹⁰⁾ J. Biol. Chem. **116**, 587 (1936).

¹¹⁾ Bull. biol. **20**, 93 (1938).

¹²⁾ Z. physiol. Ch. **188**, 225 (1930).

¹³⁾ Bull. biol. **25**, 22 (1943).

Auch der Ascorbinsäure wird wiederholt eine Bedeutung bei der Kohlehydratsynthese zugeschrieben.

Zusammenfassung.

1. Auf viskosimetrischem Wege wird der irreversible, oxydative Abbau von Pektin in wässriger Lösung bestimmt.

2. Ascorbinsäure und ähnliche Endiole bauen das Pektin bei Anwesenheit von Sauerstoff ab. Temperatursteigerung begünstigt diese Pektindegradation. Am Neutralpunkt erfolgt der Abbau am raschesten. Pektinzerstörung und Ascorbinsäureoxydation verlaufen gekoppelt. Auch Dehydroascorbinsäure wirkt noch schwach abbauend.

3. Wasserstoffperoxyd geringer Konzentration bedingt schon einen Zerfall der Pektinmakromolekeln bei Zimmertemperatur. Temperatursteigerung wirkt sehr stark beschleunigend.

4. Der Abbau durch Wasserstoffperoxyd wird durch verschiedene Zusätze beschleunigt, z. B. durch Ascorbinsäure, Eisen(II)-salze, Hydrazin und Hydroxylamin.

5. Die geschilderte Pektinxydation wird durch Alkohol und Zucker verlangsamt und durch Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und Jod verhindert.

6. Der geschilderte Pektinabbau ist äusserlich dem hydrolytischen durch Pektinase und dem oxydativen durch Perjodsäure ähnlich, erfolgt jedoch nach einem anderen Reaktionsmechanismus.

7. Durch aktiviertes Wasserstoffperoxyd, durch sich oxydierende Ascorbinsäure usw. wird nicht nur Pektin abgebaut, sondern z. B. die verschiedensten Kohlehydrate.

8. Verschiedene oxydative Abbauvorgänge der Literatur können mit den untersuchten Degradationserscheinungen als desmolytische Modellreaktionen zusammengefasst werden.

Zum Schluss möchte ich meinem Lehrer, Hrn. Prof. Dr. H. Pallmann, für das rege Interesse am Fortgang dieser Arbeit danken. Auch die finanzielle Unterstützung durch die *Unipektin A.-G.*, Zürich, sei bestens verdankt.

Agrikulturchemisches Institut der
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.
