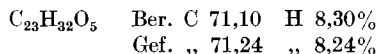


säure-Überschuss wurde vorsichtig mit etwas Hydrogensulfit-Lösung zersetzt und die Lösung unter mehrmaligem Zusatz von Wasser im Vakuum eingeeengt. Die erhaltene wässrige Suspension schüttelte man mit Äther aus, wusch den Extrakt mit Wasser, trocknete ihn und dampfte ihn ein.

Die 220 mg öligen Rückstandes wurden mit 6 g Aluminiumoxyd nach der Durchlaufmethode chromatographiert. Die ersten Hexan-Fractionen wurden verworfen. Die Hexan-Benzol-(1:1)-Fractionen enthielten etwas VIII, das aus wenig Äther kristallisierte. Die ersten Benzol-Fractionen hingegen lieferten beim Umkrystallisieren aus Äther-Pentan-Gemischen 3,11,20-Triketo-21-acetoxy-pregnan (XII). Die erhaltenen Nadeln schmolzen nach weiterer Umkrystallisation aus Äther-Pentan bei 157—160° und wiesen, im Gemisch mit einem authentischen Präparat¹⁾, keine Schmelzpunkts-Erniedrigung auf. Beim Versetzen einer methanolischen Lösung mit alkalischer Silberdiammin-Lösung trat starke Reduktion ein. Zur Analyse wurde die Substanz bei 80° im Hochvakuum getrocknet.



Die Analysen und die Bestimmung der Drehungen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium unter der Leitung von Hrn. Dr. *H. Gysel* durchgeführt.

Forschungslaboratorien der *Ciba Aktiengesellschaft*, Basel,
Pharmazeutische Abteilung.

162. Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Pektinstoffe.

(20. Mitteilung über Pektinstoffe²⁾)

von **Hans Deuel**.

(21. VI. 47.)

Über die Reaktion zwischen Pektinstoffen und Formaldehyd finden sich nur wenige Angaben in der Literatur.

*Classen*³⁾ erwähnt in einer Arbeit über Formaldehyd-Stärke-Verbindungen für medizinische Zwecke, dass auch Pektinstoffe ähnliche Derivate bilden. *Kurbatow*⁴⁾ führt einen Versuch von *Slutschewskaja* an, der zeigt, dass geringe Mengen von Formaldehyd die Gelierung pektinhaltiger Johannisbeersäfte bedingen. Dabei dürfte es sich kaum um eine chemische Reaktion mit dem Pektin handeln. *Mehlitz* und *Maass*⁵⁾ verwenden Formaldehyd zur Inaktivierung des Enzyms Pektinase. (10 cm³ 40-proz. Formaldehyd pro 200 cm³ Lösung.) Eine Reaktion mit dem Pektin wurde nicht beobachtet. Es ergibt sich also, dass der Formaldehyd bedeutend leichter mit Eiweissen als mit Pektinstoffen in Reaktion tritt. *Haverlander*⁶⁾ hat sich mit der Herstellung von Kunstharzen aus Protopektin beschäftigt. Er arbeitet einerseits mit Formaldehyd und Natriumsulfit und anschließender Oxydation durch Luftsauerstoff. Andererseits lässt er Formaldehyd, Dimethylketon und Kalilauge auf pektinhaltige Materialien einwirken. Darauf folgt noch eine

¹⁾ *P. Hegner* und *T. Reichstein*, *Hclv.* **26**, 721 (1943).

²⁾ *19. Mitt. Exper.* **3**, 151 (1947).

³⁾ *Ref. C.* **1897**, I., 395.

⁴⁾ *Koll. Z.* **55**, 70 (1931).

⁵⁾ *Bioch. Z.* **276**, 66 und 86 (1935).

⁶⁾ Siehe *Ellis*, *Chemistry of Synthetic Resins*, New York 1935.

Nachbehandlung mit Soda, Salpetersäure und Hexamethylentetramin. Auch *Baker*¹⁾ ist der Ansicht, dass sich Formaldehyd-Pektinstoffe zur Gewinnung von Kunstharzen eignen. *Baker* und *Goodwin*²⁾ verwenden Formaldehyd zur Vermeidung von Pektinverlusten beim Auslaugen von Pflanzenmaterialien vor der Pektinextraktion. Sie betonen jedoch, dass diese Methode bisher fraglichen Wert besitzt.

Im folgenden sollen einige Untersuchungen über die Einwirkung wässriger Formaldehydlösungen auf Pektinstoffe — ohne Zusatz von Katalysatoren und in Gegenwart von Mineralsäuren — mitgeteilt werden.

1. Einwirkung von Formaldehyd ohne Zugabe von Mineralsäuren.

1,1) Wasserlösliche Formaldehyd-Pektinsäure.

Die hochpolymere Pektinsäure (Polygalakturonsäure) unterscheidet sich durch ihre Wasserunlöslichkeit von Pektin (partieller Methylester der Polygalakturonsäure) und von stark abgebauter Pektinsäure. Es zeigte sich, dass hochpolymere Pektinsäure in wässrigen Formaldehydlösungen bei Zimmertemperatur unlöslich ist, dass sie aber beim Aufkochen leicht in Lösung geht. Auch nach dem Abkühlen tritt keine Ausfällung ein. Wird die Pektinsäure aus dieser Lösung z. B. mit Alkohol ausgefällt, von anhaftendem Formaldehyd durch Waschen auf der Nutsche mit verdünntem Alkohol befreit und getrocknet, so erhält man eine Pektinsäure, die bedeutend wasserlöslicher ist als das Ausgangsprodukt. Es lässt sich leicht nachweisen, dass eine Reaktion mit Formaldehyd eingetreten ist. Da die Menge der Carboxylgruppen unverändert ist, scheinen vorzugsweise Halbacetale zwischen dem Formaldehyd und den sekundären Hydroxylgruppen der Pektinsäure gebildet zu werden. Die Methylolgruppen ($-\text{O}-\text{CH}_2\text{OH}$) bewirken wahrscheinlich die verbesserte Wasserlöslichkeit.

Bei den Versuchen der Tabellen 1 und 2 wurde der Einfluss der Formaldehydkonzentration, der Einwirkungstemperatur und der Erhitzungsdauer auf die Löslichkeit der Pektinsäure bestimmt. Als Ausgangsmaterial diente ein Präparat, das durch wiederholtes Waschen mit Wasser von 40° C von niedermolekularer, wasserlöslicher Pektinsäure befreit worden war. Die gereinigte Pektinsäure wies einen Gehalt von 4,24 Milliäqu. Carboxylgruppen pro 1,000 g lufttrockene Substanz auf und besass eine Natriumpektat-Viskosität von $Z = 0,580$.

Stets wurde zu 100 cm³ Formaldehydlösung 1,000 g lufttrockene Pektinsäure gegeben. Die Mischung wurde in einem geschlossenen Messkolben unter Schütteln während einer bestimmten Zeit bei der gewünschten Temperatur gelassen. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 900 cm³ kaltem Wasser und Kühlung unter fließendem Wasser unterbrochen. Die Lösung wurde dann durch ein quantitatives Filter filtriert und der Rückstand auf dem Filter mit kaltem Wasser gewaschen. Die Menge des Rückstandes wurde titrimetrisch durch Auflösen in einem bekannten Überschuss von Natronlauge und Rücktitration mit Säure bestimmt. Die gelöste Pektinsäure wird in Prozent der gesamten Pektinsäure (4,24 Milliäqu.) ausgedrückt.

¹⁾ Siehe *Ripa*, Pektinstoffe, Braunschweig 1937.

²⁾ Delaware Agr. Exp. Stat. Bull. 234 (1941); *Bosurgi* und *Fiedler*, D.R.P. 580 318 (1933).

Tabelle 1.

Löslichkeit von Pektinsäure nach Erhitzen mit wässriger Formaldehydlösung während 15 Minuten.

g Formaldehyd in 100 cm ³ Lösung	Prozent gelöste Pektinsäure bei			
	70 °C	80 °C	90 °C	100 °C
0	5	14	19	36
5	5	11	33	50
10	5	14	45	66
20	4	33	60	100*
30	2	24	51	100
40	0	9	34	76

* 0,43% gebundener Formaldehyd bezogen auf Trockensubstanz.

Tabelle 2.

Löslichkeit von Pektinsäure nach Erhitzen mit 20-proz. Formaldehydlösung auf 80° C.

g Formaldehyd in 100 cm ³ Lösung	Prozent gelöste Pektinsäure bei Erhitzungsdauer von			
	15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.
0	14	19	25	28
20	38	44	70	89

Erst bei 80° C und darüber findet also eine deutliche Reaktion mit Formaldehyd statt. Am günstigsten erscheint eine Konzentration von 20% Formaldehyd. Bereits beim Erhitzen mit Wasser geht die Pektinsäure teils in Lösung. Dabei dürfte die Polydispersität der Präparate und ein geringer hydrolytischer Abbau eine Rolle spielen.

Für die Viskositätsmessungen der Tabelle 3 wurde eine Formaldehyd-Pektinsäure verwendet, die durch Kochen von 10 g Pektinsäure während 10 Minuten in 1 Liter 20-proz. Formaldehydlösung und Ausfällung nach der Abkühlung mit Methanol gewonnen wurde.

Tabelle 3.

Viskositätsmessungen an einer wasserlöslichen Formaldehyd-Pektinsäure.

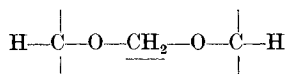
	Ausgangs- Pektinsäure	Formaldehyd-Pektinsäure	
	Na-Pektat-Visk. in 0,05-n. NaOH	Na-Pektat-Visk. in 0,05-n. NaOH	Pektinsäure in Wasser
Milliäqu. Uronsäure pro 100 cm ³ Lösung	Zähigkeitszahl Z		
0,5	0,49	0,67	1,26
1,0	0,46	0,65	1,25

Durch die Formaldehydeinwirkung ist also sicher kein Abbau eingetreten. Die Zunahme der Pektat-Viskosität ist vielleicht auf eine geringe netzartige Verknüpfung zwischen den Makromolekeln zurückzuführen. Eventuell besitzen auch die Methylol-Seitengruppen ein hohes Viskositäts-Inkrement. — Zur Vermeidung von netzartiger Verknüpfung der Molekel muss bei möglichst niedrigen Konzentrationen der Pektinstoffe gearbeitet werden.

In einem Versuch wurden zum Vergleich je 4 g Pektinsäure (Polygalakturonsäure) und Alginsäure (Polymannuronsäure) mit 200 cm³ 20-proz. Formaldehydlösung am Rückflusskühler während 30 Minuten gekocht. Dabei ging die Alginsäure im Gegensatz zur Pektinsäure nicht in Lösung. Die Alginsäure hat jedoch auch mit dem Formaldehyd reagiert. Nach der Behandlung enthielt die Formaldehyd-Pektinsäure 1,77% gebundenen Formaldehyd und die Formaldehyd-Alginsäure 1,78%.

1,2) Formaldehyd-Pektinstoffe erhöhten Molekulargewichtes.

Wenn die Pektinkonzentration in der wässrigen Formaldehydlösung hoch genug ist, kommt es beim Erhitzen zur Hauptvalenz-Verknüpfung zwischen den Makromolekeln durch Methylenbrücken:



Es gelingt, in Wasser und verdünntem Alkali völlig unlösliche Kondensate zu erhalten. Wird die Reaktion jedoch im geeigneten Moment unterbrochen, so sind nur wenige Makromolekel durch Methylenbrücken miteinander verbunden, und es entstehen wasserlösliche Derivate erhöhten Molekulargewichtes. Diese löslichen Kondensationsprodukte sind schwer zu charakterisieren. Viskositätsmessungen sind zur Abschätzung der Teilchengrößen nicht ganz einwandfrei, da es sich bei den Methylenpektinen nicht um polymerhomologe Verbindungen handelt. Viskositäts erhöhungen dürfen aber wohl meist auf Brückenbildung beruhen. Wiederholt lieferten auch die Kondensate Gele erhöhter Festigkeit. Von Interesse wären noch osmotische Messungen.

Tabelle 4.

Erhitzen von Pektinsäure mit Formaldehydlösung auf verschiedene Temperaturen. (Je 1 cm³ Wasser bzw. Formaldehydlösung. Reaktionsdauer 1 Stunde.)

g Formaldehyd pro Versuch	60 °C	80 °C	100 °C
	Zähigkeitszahl Z		
0	0,39	0,34	0,30
20	0,40	0,40	0,38
30	0,40	—	0,64 (60% lösl.)
40	0,40	0,48	1,73 (40% lösl.)

Für die Viskositätsmessungen der Tabellen 4 und 5 wurden stets je 0,2000 g Pektinsäure bzw. Pektin (Veresterungsgrad 72%) mit nur 0,4 oder 1,0 cm³ Formaldehydlösung versetzt und in zugeschmolzenen Glasröhrchen erhitzt. Zur Unterbrechung der Reaktion wurden die Röhrchen in kaltes Wasser gelegt. Ihr Inhalt wurde dann in 100-cm³-Messkölbchen gegeben, die mit verdünnter Natronlauge und Wasser aufgefüllt wurden. Die Viskosität wurde stets in 0,05-n. NaOH gemessen.

Tabelle 5.

Erhitzen von Pektin mit Formaldehydlösung auf 80° C.
Pro Versuch je 0,4 cm³ Wasser bzw. Formaldehydlösung.

Reaktionsdauer in Stunden	Wasser	40% Formaldehyd
	Zähigkeitszahl Z	
0,25	0,51	0,55 (100% lösl.)
0,50	0,49	0,57 (95% lösl.)
1,00	0,40	1,00 (70% lösl.)

Wie bei der Gewinnung löslicher Pektinsäure (Tabelle 1) tritt auch hier erst bei 80° C eine deutliche Reaktion ein. Bei längerer Reaktionsdauer werden in verdünntem Alkali völlig unlösliche Kondensate gebildet. — Leicht lassen sich auch netzartige Verknüpfungen erzielen, wenn man das Pektin mit Formaldehydlösung tränkt und dann langsam im Thermostaten trocknet. — Alginsäure blieb unter Bedingungen, bei denen Pektinsäure bereits unlösliche Kondensate bildet, noch alkalilöslich.

2. Einwirkung von Formaldehyd in Gegenwart von Mineralsäuren.

2,1) Formaldehyd-Pektinstoffe erhöhten Molekulargewichtes.

Die Reaktion zwischen den Pektinstoffen und Formaldehyd wird durch die sauren Gruppen der Pektinstoffe katalysiert. Durch Zugabe von Mineralsäure zu den Reaktionslösungen der Tabellen 4 und 5 (z. B. 5 bis 50 mg H₂SO₄) entstehen sehr rasch unlösliche Kondensate. In Gegenwart von Formaldehyd ist die Karamelisierung durch Mineralsäuren fast völlig unterbunden.

Bei einem Versuch wurden je 4 g Pektinsäure bzw. Alginsäure mit je 12 cm³ 40-proz. Formaldehydlösung und 1 cm³ konz. Schwefelsäure während 1 Stunde auf 100° C erhitzt. Die Präparate wurden dann säure- und formaldehydfrei gewaschen und getrocknet. Nur die Alginsäure war dann noch in verdünnten Basen löslich. Der Gehalt an gebundenem Formaldehyd in der Trockensubstanz betrug für Formaldehyd-Pektinsäure 6,04% und für Formaldehyd-Alginsäure 2,94%.

In Gegenwart von Mineralsäuren können Netzbildungen durch Methylenbrücken auch bei tieferen Temperaturen zustande kommen (Tabelle 6). Dies hat vor allem den Vorteil, dass ein hydrolytischer Abbau der Makromolekel vermieden werden kann. Der Viskositätsanstieg zeigt, dass Brückenbildung eingetreten ist.

Tabelle 6.

Behandlung von Pektinsäure mit Formaldehyd-Salzsäure bei 40° C. Heterogene Kondensation. Je 0,2000 g Pektinsäure + 2,50 cm³ 40-proz. Formaldehyd-lösung + 2,50 cm³ 18-proz. HCl. — Vor Viskositätsmessung Befreiung der Präparate von Formaldehyd und HCl.

Einwirkungsdauer Minuten	Zähigkeitszahl Z
0	0,52
10	0,56
20	0,84
30	1,02
60	(unlöslich)

Geeignet zu Kondensationen erwiesen sich bei Zimmertemperatur wässrige Lösungen mit 20% Formaldehyd und 9% Salzsäure. Vorversuche zeigten, dass durch 9-proz. Salzsäure allein keine Degradation der Pektinmakromolekel zu beobachten ist. Es tritt jedoch eine Verseifung des Methylesters ein. Je höher die Pektinkonzentration und je höher der Polymerisationsgrad des Pektins am Anfang ist, desto rascher werden homöopolare Hauptvalenzgele gebildet. Mit 20 g Pektin (der Zähigkeitszahl $Z = 0,8$) pro 100 cm³ Reaktionslösung entstehen nach ca. 14 Stunden Gele, mit nur 5 g Pektin jedoch erst nach einigen Tagen. Die getrockneten Präparate zeigen begrenzte Quellbarkeit in Wasser. Damit bei der Trocknung keine weitere Netzbildung zu unquellbaren Substanzen eintritt, muss vorher der Formaldehyd und die Salzsäure entfernt werden. — Pektine mit Zähigkeitszahlen von $Z = 0,15$ und darunter gelieren unter gleichen Kondensationsbedingungen nicht.

Tabelle 7.

Behandlung von Pektin mit Formaldehyd-Salzsäure-Lösung bei Zimmertemperatur. (I.)
Charakterisierung der löslichen Anteile.

Reaktionsdauer in Stunden	Löslicher Anteil %	Gehalt an Polygalak- turonsäure %	Veresterungs- grad d. Poly- galakturon- säure %	Gehalt an gebundenem Formaldehyd %	Natrium- Pektat- Viskosität Z
0	100	81,6	73	(0,14)	0,73
8	100	81,0	72	2,16	0,79
22	100	81,0	61	2,52	0,90
31	100	80,8	53	2,72	1,04
55	100	82,8	48	2,97	1,27
79	100	82,8	42	3,08	1,14
97	91	82,8	40	3,38	2,36
143	50	81,0	33	3,47	—
199	38	82,0	30	3,11	—

Bei den Versuchen der Tabelle 7 wurden stets 50 g Pektin mit 500 cm³ 40-proz. Formaldehydlösung zu einer homogenen Masse vermischt und darauf mit 500 cm³ 18-proz. HCl gut verrührt. Die Mischungen wurden bei 16° C stehen gelassen, und das Pektin wurde nach verschiedenen Zeiten mit Alkohol ausgefällt und gereinigt. Nach Umfällung wurden die Präparate im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Bei der Umfällung wurde der unlösliche Teil abfiltriert und bestimmt.

Das in Tabelle 8 charakterisierte Präparat wurde unter den gleichen Bedingungen gewonnen wie die Präparate der vorigen Versuchsserie (Tabelle 7). Die Reaktionsdauer betrug 96 Stunden. Da die Viskosität erst kurz vor der Bildung des Hauptvalenzgels deutlich ansteigt, ist die Wahl der Reaktionsdauer zur Gewinnung noch löslicher Produkte erhöhten Molekulargewichtes von grosser Bedeutung.

Tabelle 8.

Behandlung von Pektin mit Formaldehyd-Salzsäure-Lösung bei Zimmertemperatur. (II.)

	Ausgangspektin	Kondensat
Reaktionsdauer in Stunden	0	96
Gehalt an Polygalakturonsäure %	81,7	79,8
Veresterungsgrad der Polygalakturonsäure %	73	32
Gehalt an Formaldehyd %	(0,14)	3,07
Natrium-Pektat-Viskosität Z	0,76	2,29
Festigkeit des Zuckergelees in cm Wasser nach <i>Tarr-Baker</i>	0	30
Strömungsdoppelbrechung*		
Orientierungswinkel Grad	55,5	60,5
Doppelbrechung $(n_{\gamma} - n_{\alpha}) \times 10^6$	0,17	0,25

* Messungen an 0,20-proz. Na-Pektatlösungen. 1400 Umdrehungen/Min.

2,2) Heisswasserlösliche Formaldehyd-Pektinsäure.

Die mit Formaldehyd-Salzsäure gewonnenen Hauptvalenzgele zeigen oft nach der Trocknung noch begrenzte Quellbarkeit, wenn sie auch fast völlig zu Pektinsäure verseift sind. Danach ist anzunehmen, dass diese Kondensate neben Methylenbrücken noch Methylol-Seitenketten enthalten. Es wurden deshalb noch verschiedene Formaldehyd-Pektinsäuren, die aus Formaldehyd-Pektinen erhöhten Molekulargewichtes durch alkalische Verseifung gewonnen wurden, auf ihre Löslichkeit untersucht. Es zeigte sich, dass sie bei höheren Temperaturen wasserlöslich sind und bei tieferen Temperaturen Gele zu bilden vermögen. Die Sol-Gel-Transformation kann je nach Produkt bei verschiedenen Temperaturen erfolgen.

Es wurden Formaldehyd-Pektine nach der gleichen Vorschrift wie für das Präparat der Tabelle 8 hergestellt. Diese Präparate wurden dann mit alkoholischer Natronlauge verseift und durch Waschen mit

Salzsäure-Alkohol, Alkohol und Äther in Formaldehyd-Pektinsäure übergeführt. Das erhaltene Produkt enthielt 80,3% Polygalakturonsäure und 3,8% gebundenen Formaldehyd. Die Natrium-Pektat-Viskositäten betragen 1,3 bis 1,9. Diese Formaldehyd-Pektinsäuren waren in Wasser von 80° C und darüber löslich und gaben beim Abkühlen Gele. Bereits mit 0,7% der Präparate erhielt man ohne weitere Zusätze Gallerten. Mit 1% dieser Pektinsäure liessen sich feste Gele herstellen, die keine Synärese zeigten. Die Gele erwiesen sich als thermo-reversibel.

Gewöhnliche hochpolymere Pektinsäure ist in kaltem und heissem Wasser unlöslich. Durch Formaldehydbehandlung kann man, wenn vor allem Methylolgruppen entstehen, kaltwasserlösliche Produkte erhalten (Tabelle 1 bis 3). Für heisswasserlösliche Formaldehyd-Pektinsäuren, die nach der Abkühlung feste Gele bilden, sind wahrscheinlich Methylenbrücken zur Erhöhung des Molekulargewichtes neben Methylolgruppen von Vorteil. Durch starke netzartige Verknüpfung werden Formaldehyd-Pektinsäuren erhalten, die selbst in verdünntem Alkali unlöslich sind.

3. Wasserdampf-Adsorption einiger Pektinpräparate.

In Tabelle 11 ist die Wasserdampf-Adsorption einiger Präparate zusammengestellt. Bewässerung und Trocknung wurden in Exsikkatoren über verschieden konzentrierter Schwefelsäure bis zur Gleichgewichtseinstellung verfolgt. Über destilliertem Wasser waren selbst nach 5 Wochen die Gleichgewichte noch nicht erreicht. Der Wasser-

Tabelle 9.

Gewinnung der in Tabelle 11 untersuchten Präparate.

Nr.	Bezeichnung	Herstellungsmethode
1	Wasserunlösliche Pektinsäure	Aus Pektin durch Verseifung mit Natronlauge. Durch wiederholtes Waschen mit Wasser von 40° C von niedermolekularerer, wasserlöslicher Pektinsäure (Nr. 2) befreit.
2	Schwer wasserlösliche Pektinsäure	(s. Nr. 1) Fällung aus dem Waschwasser von Nr. 1 mit Alkohol.
3	Wasserlösliche Formaldehyd-Pektinsäure	Aus unfraktionierter Pektinsäure, die für Nr. 1 und 2 verwendet wurde. Erhitzen von 20 g mit 2 Liter 20-proz. Formaldehydlösung während 15 Minuten auf 100° C.
4	Alkaliunlösliche Formaldehyd-Pektinsäure	Ausgangsmaterial wie bei Nr. 3. 30 g wurden bei 40° C während 14 Stunden mit 200 cm ³ Lösung (20% Formaldehyd und 9% HCl) behandelt. Völlig netzartig verknüpft.
5	Mit Ca ⁺⁺ fällbares Pektin	Gereinigtes Handelspräparat
6	Mit Cu ⁺⁺ fällbares Pektin	Gereinigtes Handelspräparat

gehalt betrug etwa 60 g pro 100 g Trockensubstanz. Auch über konz. Schwefelsäure liess sich der Wassergehalt nicht genau ermitteln, er betrug noch 0,3 bis 0,7 g Wasser pro 100 g Trockensubstanz. — In den Tabellen 9 und 10 ist die Herstellungsmethode und Charakterisierung der untersuchten Präparate zusammengestellt.

Tabelle 10.

Charakterisierung der in Tabelle 11 untersuchten Präparate.

Nr.	Wasser im lufttrockenen Präparat %	Asche in der Trockensubstanz %	Polygalakturonsäure in der TS %	Veresterungsgrad der Polygalakturonsäure %	Gebund. Formaldehyd in der TS %	Natrium-Pektat-Visk. Z
1	14,7	1,55	92,1	0	—	0,646
2	12,6	0,85	91,0	0	—	0,333
3	7,2	2,65	94,0	0	0,43	0,455
4	10,6	1,13	96,7	0	3,2	(unlösl.)
5	11,9	1,47	89,1	49,5	—	1,48
6	8,9	0,91	89,5	72,3	—	0,665

Tabelle 11.

Wasserdampf-Adsorption einiger Pektinpräparate.

Nr.		mm Hg Wasserdampfdruck				
		14,9	13,1	9,8	5,2	2,6
		g Wasser pro 100 g Trockensubstanz				
1	Bewässerung . .	28,1	26,7	16,9	13,1	—
	Trocknung . . .	—	27,1	18,8	13,4	9,2
2	Bewässerung . .	25,6	23,3	15,0	11,9	—
	Trocknung . . .	—	24,2	17,2	11,8	8,2
3	Bewässerung . .	27,0	24,6	14,3	9,5	—
	Trocknung . . .	—	25,8	17,0	10,3	7,3
4	Bewässerung . .	24,3	22,1	13,2	9,6	—
	Trocknung . . .	—	22,3	14,0	10,1	7,0
5	Bewässerung . .	29,4	26,2	14,8	12,0	—
	Trocknung . . .	—	27,8	18,3	12,1	8,7
6	Bewässerung . .	26,0	23,0	13,5	8,8	—
	Trocknung . . .	—	24,0	15,0	9,2	5,6

Überall zeigen sich Hysterese-Erscheinungen; der Wassergehalt ist bei Trocknung höher als bei Bewässerung. Die Präparate verhalten sich untereinander sehr ähnlich. Die Deutung der geringen Unterschiede ist schwierig, da die Präparate etwas verschiedene Mengen an Polyuronsäure und Asche enthalten. Die Wasseraufnahme ist ähnlich wie bei Cellulose und höher als bei Casein und Tonen. Es besteht

keine Beziehung zwischen Wasserlöslichkeit und Wasserdampf-Adsorption. Der Wassergehalt scheint bei Präparaten mit höherem Polymerisationsgrad etwas höher zu sein. Der Veresterungsgrad hat nur sehr geringen Einfluss. Die durch Methylenbrücken netzartig verknüpfte unlösliche Pektinsäure (Nr. 4) ist nur wenig hydrophober als die wasserlösliche Formaldehyd-Pektinsäure (Nr. 3).

4. Verschiedene Versuche.

Die in den Bestimmungen der Tabellen 12 und 13 verwendete wasserlösliche Formaldehyd-Pektinsäure enthielt 3% gebundenen Formaldehyd und eine Pektat-Viskosität Z von 1,30. An elektrodialysierten, wässrigen Lösungen wurden mit der Chinhydron-Elektrode bei 20° C potentiometrische Messungen zur Berechnung der Dissoziationskonstanten ausgeführt. Wie bei Pektin ist auch hier eine Abhängigkeit der „Dissoziationskonstanten“ von Neutralisationsgrad und Konzentration festzustellen. — Die Viskosität der wässrigen Lösungen weist bei Zugabe steigender Mengen Natronlauge am Äquivalenzpunkt ein Maximum auf; man kann daher viskosimetrisch titrieren.

Tabelle 12.

„Dissoziationskonstanten“ einer Formaldehyd-Pektinsäure in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad.
10 Milliäqu. Pektinsäure pro Liter Lösung.

Neutralisationsgrad % (NaOH)	„Dissoziations- konstante“ $\times 10^4$
0,0	1,36
20,4	1,18
40,7	0,87
61,3	0,79
81,9	0,63
91,8	0,52

Tabelle 13.

„Dissoziationskonstanten“ einer Formaldehyd-Pektinsäure in Abhängigkeit von der Konzentration.

Formaldehyd-Pektinsäure Milliäqu./Liter	„Dissoziations- konstante“ $\times 10^4$
1,9	0,86
3,8	1,07
5,7	1,28
7,6	1,37
9,5	1,89
11,4	2,43
19,0	4,89

Völlig netzartig verknüpfte unlösliche Formaldehyd-Pektinsäure ist ein brauchbarer Kationen-Austauscher. Die Umtauschkapazität beträgt etwa 5 Milliäquivalente pro Gramm. Mit diesen Kondensationsprodukten konnten z. B. geringe Mengen an Kupferionen oder Nikotin aus wässrigen Lösungen entfernt werden.

Die Formaldehyd-Kondensation des Pektins in Gegenwart von Mineralsäuren kann durch einen Zusatz von Harnstoff sehr stark beschleunigt werden.

Zum Vergleich sind Kondensationen mit anderen Polyuroniden und mit Polysacchariden von Interesse. Dass die Alginsäure anders als Pektinsäure mit Formaldehyd reagiert, wurde bereits erwähnt. Lichenin, das primäre Hydroxylgruppen besitzt, reagiert bedeutend rascher als Pektin. Unter den Kondensationsbedingungen der Tabelle 7 bildet Lichenin bereits nach 2 Stunden Hauptvalenzgele, beim Pektin braucht es dazu viele Tage. Für den Vergleich von Cellulose und Pektin kann man Lösungen in 84-proz. Phosphorsäure wählen. Eine Zugabe von „Trioxymethylen“ führt bei der Cellulose viel schneller zur Gelierung als beim Pektin. Hier erübrigt sich natürlich der Zusatz eines Katalysators. Da auch wasserlösliche Formaldehyd-Pektinsäure primäre Alkoholgruppen (Methylol) besitzt, werden auch diese Produkte rascher durch Formaldehyd kondensiert als unvorbehandelte Pektinsäure.

5. Besprechung der Ergebnisse.

Durch die Reaktion von Formaldehyd mit Pektinstoffen in wässrigem Milieu können je nach den Versuchsbedingungen Produkte verschiedenster Eigenschaften hergestellt werden. — Der reaktionsfähige Formaldehyd¹⁾ bildet mit Cellulose²⁾, Stärke³⁾, usw. ganz ähnliche Derivate wie mit den Pektinstoffen. Von Interesse ist, dass je nach den Kondensationsbedingungen die Löslichkeit oder Quellbarkeit in Wasser erhöht oder vermindert werden kann. Diese Ergebnisse wurden bei Cellulose und Stärke oft als sich widersprechend dargestellt. Bereits durch relativ geringe Bindung von Formaldehyd an hochpolymere Verbindungen kann verbesserte Wasserlöslichkeit oder völlige Wasserunlöslichkeit bewirkt werden. Die nur wenig veränderten Adsorptions-Isothermen für Wasser zeigen, dass die Eigenschaftsänderungen durch Zunahme oder Abnahme hydro-

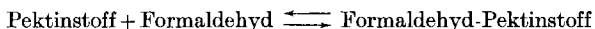
¹⁾ Walker, Formaldehyde, New York 1944.

²⁾ Eschaliér, F. P. 347 724 (1904); Beltzer, Mon. sci. [4], 22, 5 (1908); Samec und Ferjancic, Koll. Beih. 14, 209 (1921); Wood, Nature 124, 762 (1929); J. Soc. Chem. Ind. 50, 411 (1931); 52, 33 (1933); Blankensma, R. 48, 351 (1929); Meunier und Guyot, C. r. 188, 506 (1929); Schenk, Helv. 14, 520 (1931); 15, 1088 (1932); Melliand Textilb. und Zellwolle, Kunstseide, Seide ab 1940; usw.

³⁾ Schleich, Ref. C. 1897, I. 715; Classen, Ref. C. 1897, I. 395 und 939; Szymiewski, A. 324, 201 (1902); Reichard, Ref. C. 1908, I. 1834; Samec und Mayer, Koll. Beih. 13, 165 (1921); Radley, Starch and its Derivatives, London 1943; usw.

philer Gruppen nicht zu erklären ist. Die Unterschiede der verschiedenen Produkte dürften vor allem darauf beruhen, dass der Formaldehyd entweder nur mit einer alkoholischen Hydroxylgruppe (Halbacetal, Methylolgruppe, relativ labil) oder mit zwei Hydroxylgruppen (Acetal, Methylenbrücke, relativ stabil) reagiert. Es können intra- und intermolekulare Methylenbrücken gebildet werden. Massgebend für die Veränderung der Wasserlöslichkeit erscheint der Einfluss auf die Bindungen zwischen den Fadenmolekeln. Methylolgruppen vermindern die Nebenvalenzbindungen zwischen den Fadenmolekeln und begünstigen daher das Eindringen von Wasserdipolen; durch Methylenbrücken werden andererseits die Fadenmolekel hauptvalenzmässig miteinander verbunden, und bei genügend hohem Verknüpfungsgrad ist das Präparat völlig wasserunlöslich.

Bei der Reaktion zwischen Pektin und Formaldehyd in wässrigem Milieu handelt es sich um ein reversibles Gleichgewicht:



Die bisher erhaltenen Produkte haben nur einen Bruchteil des Formaldehyds aufgenommen, der der Gesamtmenge an sekundären Hydroxylgruppen des Pektins entspricht.

Da eine Reaktion des Pektins mit Formaldehyd vor allem bei erhöhter Temperatur oder bei Zusatz von Mineralsäuren erfolgt, ist stets ein hydrolytischer Abbau der Makromolekel und eine Verseifung des Methylesters möglich. Für die Wahl geeigneter Kondensationsbedingungen ist daher die Kenntnis der Stabilität des Pektins¹⁾ von Bedeutung. Wird eine netzartige Verknüpfung der Pektinmakromolekel angestrebt, so arbeitet man bei möglichst hoher Pektinkonzentration, da die Pektindegredation eine Reaktion erster Ordnung, die Kondensation jedoch höherer Ordnung ist. — Die Reaktionen mit Formaldehyd können in Lösung oder in heterogenem System vorgenommen werden. Die Form der gebildeten Makromolekel hängt stark von den Konzentrationsverhältnissen und vom Ausgangsmolekulargewicht ab. Die Kondensationsprodukte besitzen von Fadenmolekeln gleichen Molekulargewichtes abweichende Eigenschaften.

Die Charakterisierung der Formaldehyd-Pektinstoffe ist schwierig. Ein exakter Beweis dafür, dass einerseits Methylolgruppen und andererseits Methylenbrücken gebildet werden, wurde bisher nicht erbracht. Mit einiger Genauigkeit kann die Menge des gebundenen Formaldehyds ermittelt werden. Neben der chemischen Untersuchung wäre vor allem die Bestimmung des Molekulargewichtes (Osmose, Ultrazentrifuge) von Interesse. Immerhin kann man auch schon aus einem Anstieg der Viskosität auf eine Netzbildung zwischen Makromolekeln schliessen. Da es sich bei den Formaldehyd-Pektinen aber

¹⁾ Zusammenfassung bei *Pallmann* und *Deuel*, *Chimia* **1**, 27 und 51 (1947).

nicht um eine polymerhomologe Reihe handelt, müssen Viskosität und Molekulargewicht nicht immer symbar verlaufen. — Auch aus dem Geliervermögen können gewisse Rückschlüsse auf die Reaktion gezogen werden. Sicher hat eine netzartige Verknüpfung zwischen den Fadenmolekeln stattgefunden, wenn die Reaktionsprodukte Nebenvalenzgele gesteigerter Festigkeit liefern. Die Bildung von Hauptvalenzgelen durch die Formaldehydeinwirkung kann aus der begrenzten Quellbarkeit der Präparate leicht erkannt werden. Zur Entstehung derartiger Gele zwischen dem bifunktionellen Formaldehyd und dem polyfunktionellen Pektin ist nur eine relativ geringe Anzahl von Methylenbrücken nötig. Bereits weniger als 3% gebundener Formaldehyd, bezogen auf die Trockensubstanz des Reaktionsproduktes, sind ausreichend; und sicher ist nur ein Teil davon als intermolekulare Methylenbrücken fixiert. — Die studierte Reaktion eignet sich schlecht für kinetische Untersuchungen. Die Makromolekel-Verknüpfung ist noch von verschiedenen Nebenreaktionen begleitet. Der Gelpunkt ist schwer zu bestimmen. Bisher gelang die Bildung von Hauptvalenzgelen nur bei sehr grossem Überschuss an Formaldehyd. Die Reaktionsverhältnisse sind zu kompliziert, um mathematische Ansätze¹⁾ anwenden zu können.

Verglichen mit Polysacchariden reagiert der Formaldehyd mit Pektinstoffen sehr langsam. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, dass die Pektinstoffe nur sekundäre Hydroxylgruppen besitzen. So reagieren auch schwach mit Formaldehyd vorbehandelte Pektinstoffe, die Methylolgruppen mit primären Hydroxylen besitzen, bedeutend rascher mit Formaldehyd als unbehandelte Pektinstoffe. Auch andere Pektinderivate mit primären Alkoholgruppen weisen eine grössere Reaktionsfähigkeit auf, so z. B. der Glykolester der Pektinsäure²⁾. Vergleichende Untersuchungen haben gezeigt, dass Lichenin, Cellulose usw. wegen des Vorhandenseins primärer Hydroxylgruppen in kürzerer Zeit Hauptvalenzgele bilden als Pektin.

Die besonderen stereochemischen Verhältnisse spielen bei der Reaktion mit Formaldehyd noch eine wichtige Rolle; dies ergibt einen Vergleich von Pektinsäure (Polygalakturonsäure) mit Alginsäure (Polymannuronsäure). Es gelang nicht, wasserlösliche Formaldehyd-Alginsäure zu gewinnen. Auch die Bildung von Methylenbrücken zwischen den Fadenmolekeln erfolgt bei der Alginsäure viel schwieriger. Nach Untersuchungen von *Speakman*³⁾ ist sie jedoch möglich. Die beiden sekundären Hydroxylgruppen an den benachbarten C-Atomen 2 und 3 weisen bei der Galakturonsäure trans- und bei der Mannuronsäure cis-Konfiguration auf. Wahrscheinlich findet nun bei der Alginsäure die Acetalbildung leicht zwischen diesen benachbarten C-Atomen

¹⁾ *Flory*, Chem. Review **39**, 137 (1946).

²⁾ *Deuel*, Exper. **3**, 151 (1947).

³⁾ *Nature* **155**, 655 (1945).

men statt, und es entstehen daher weniger Methylolgruppen und Brücken zwischen den Makromolekeln. Aceton-Derivate von Glykolen werden auch bevorzugt von Verbindungen der cis-Konfiguration gebildet¹⁾. — Interessant erscheinen in diesem Zusammenhang Formale des Polyvinylalkohols²⁾. Auch hier werden Säuren als Katalysatoren verwendet. Gewöhnlich reagiert eine Formaldehydmolekel mit zwei sekundären Hydroxylgruppen einer Makromolekel.

Die Reaktionsfähigkeit von Eiweissen mit Formaldehyd³⁾ ist bedeutend grösserals die von Polysacchariden und Polyuroniden. Wiezu erwarten, tritt bei Pektinderivaten mit freien Aminogruppen fast momentane Kondensation durch Formaldehyd selbst bei neutraler Reaktion ein⁴⁾.

Die Pektine verdanken Namen und Bedeutung ihrem Geliervermögen. Auch die Formaldehyd-Pektinstoffe eignen sich zur Bildung wasserreicher Gele. Man kann nicht nur thermo-reversible Nebenvalenzgele (Formaldehydpektin-Zucker-Säure und Formaldehyd-Pektinsäure ohne weitere Zusätze) und heteropolare Hauptvalenzgele (Brückenbildung durch polyvalente Kationen zwischen Carboxylgruppen verschiedener Fadenmolekel), sondern auch begrenzt quellbare, homöopolare Hauptvalenzgele gewinnen.

6. Materialien und Methoden.

Grösstenteils wurden die gleichen Ausgangsmaterialien und dieselben Untersuchungsmethoden wie in früheren Arbeiten verwendet⁵⁾.

Die verwendeten Pektine wurden in verdankenswerter Weise von der *Unipektin AG.*, Zürich, zur Verfügung gestellt. Es handelt sich um aus Apfeltrester isolierte Präparate. Alle Präparate wurden durch Waschen mit HCl-haltigem, verdünntem Alkohol, verdünntem Alkohol, Alkohol und Äther gereinigt. Teils wurde noch durch Elektrodialyse und Bleichung mit Chlordioxyd⁶⁾ gereinigt.

Pektinsäure wurde durch heterogene, alkalische Verseifung von Pektin in verdünntem Alkohol und anschliessende Perkolation mit HCl-haltigem Alkohol gewonnen.

Alginsäure wurde aus *Stipes Laminariae crudus* Ph.H.V. durch Extraktion mit verdünntem Ammoniumoxalat und Fällung aus dem geklärten Extrakt mit HCl isoliert.

Lichenin wurde nach der Vorschrift von *Karrer, Staub* und *Staub*⁷⁾ aus *Cetraria islandica* gewonnen.

Die Viskositäten wurden stets im *Höppler*-Präzisionsviskosimeter bei 20,0° C bestimmt. Zur Charakterisierung wurde die Zähigkeitszahl Z (ohne Extrapolation auf die Pektinkonzentration Null) berechnet:

$$Z = \eta_{sp}/m$$

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = \eta/\eta_0 - 1$$

η = Viskosität der Pektinlösung
 η_0 = Viskosität des Lösungsmittels
 m = Milliäqu. Polyuronsäure/100 cm³ Lösung

¹⁾ Böseken und Derx, R. **40**, 519 (1921); *Maan*, R. **48**, 332 (1929).

²⁾ Morrison, Chem. and Ind. **60**, 387 (1941).

³⁾ Zusammenfassung bei French und Edsall, Adv. Protein Chem. **2**, 277 (1945).

⁴⁾ Deuel und Neukom, Nature **159**, 882 (1947).

⁵⁾ Weber, Diss. Zürich 1944; Pilnik, Ber. Schweiz. Bot. Ges. **56**, 208 (1946); Deuel, ibid. **53**, 219 (1943); Deuel und Weber, Helv. **28**, 1089 (1945).

⁶⁾ Pallmann und Deuel, Exper. **1**, 89 (1945).

⁷⁾ Helv. **7**, 159 (1924).

Meist wurde die Viskosität nach völliger Verseifung des Pektins mit Natronlauge zu Na-Pektat gemessen. Unter Na-Pektat-Viskosität wird der Z-Wert von Na-Pektatlösungen (0,5 bis 1,5 Milliäqu./100 cm³ Lösung) in 0,05-n.NaOH bei 20,0° C verstanden. — Vorversuche zeigten, dass durch geringe Mengen an Formaldehyd in der Lösung die Viskosität nicht messbar beeinflusst wird.

Die Wasserdampf-Adsorption an Pektinpulvern bei verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten wurde bei 20° C nach der klassischen Methode von *van Bemmelen*¹⁾ bestimmt. Die offenen Wägegäschchen mit den Proben werden in Exsikkatoren, die verschieden konzentrierte Schwefelsäure enthalten, bis zur Gleichgewichtseinstellung aufbewahrt.

Zur Ermittlung des an die Pektinstoffe gebundenen Formaldehyds wurde der Formaldehyd durch Einwirkung von Mineralsäuren abgespalten, abdestilliert und quantitativ bestimmt. Es wurde die Methodik von *Nitschmann* und Mitarbeitern²⁾, die die Bestimmung des an Casein gebundenen Formaldehyds eingehend untersucht haben, verwendet. Bestimmungen des Formaldehyds in einzelnen Destillatfraktionen zeigten, dass es wichtig ist, dass von den 250 cm³ der Aufschlusslösung 230 cm³ überdestillieren. Der Rückstand im Destillationskolben darf aber noch nicht karamelisiert sein, da sonst — wohl durch Furfurolbildung — zu hohe Werte erhalten werden. Auch eine erneute Zugabe von Wasser zum Destillationsrückstand und nochmaliges Abdestillieren ergibt zu hohe Werte.

In Tabelle 14 sind einige Bestimmungen mit verschiedenen Aufschlusslösungen wiedergegeben. Es wurde alkali-unlösliche Formaldehyd-Pektinsäure, Pektinsäure, Cellulose und Polyglukuronsäure, die durch Oxydation von Cellulose mit Stickstoffdioxid nach *Yackel* und *Kenyon*³⁾ hergestellt wurde und sehr stark abgebaut ist, verwendet. Es wurden Doppelbestimmungen mit je 0,500 g lufttrockenem Präparat ausgeführt.

Tabelle 14.
Bestimmungen des gebundenen Formaldehyds.

Aufschluss-Lösung	Formaldehyd-Pektinsäure	Pektinsäure	Cellulose	Polyglukuronsäure
% Formaldehyd im lufttrockenem Präparat				
Wasser + 2,3 Milliäqu. NaOH . .	1,02	—	—	—
Wasser	1,64	0,02	—	—
n. Schwefelsäure	2,84	0,19	—	—
0,5-n. H ₂ SO ₄ + 10 g Na ₂ SO ₄ . . .	2,32	0,10	—	—
1,0-n. H ₂ SO ₄ + 10 g Na ₂ SO ₄ . . .	2,98	0,18	0,08	1,28
2,0-n. H ₂ SO ₄ + 10 g Na ₂ SO ₄ . . .	3,90	1,54	0,16	—
3,0-n. H ₂ SO ₄ + 10 g Na ₂ SO ₄ . . .	4,36	—	—	—
4,0-n. H ₂ SO ₄ + 10 g Na ₂ SO ₄ . . .	5,40	3,46	0,44	—

Schon beim Kochen mit Wasser wird aus der Formaldehyd-Pektinsäure Formaldehyd abgespalten, wahrscheinlich vor allem Formaldehyd in labiler Halbacetalbindung. Auch unbehandelte Pektinsäure spaltet etwas Aldehyd ab, besonders bei höheren Säurekonzentrationen in der Aufschlusslösung; Cellulose und in gesteigertem Mass Polyglukuronsäure bilden ebenfalls beim Sieden mit Mineralsäuren Aldehyde (Furfurol und Hydroxymethylfurfurol). Ziemlich zuverlässig erscheinen die Werte, die mit n. Schwefelsäure, die noch 10 g Natriumsulfat pro Liter enthält, als Aufschlusslösung erhalten werden.

¹⁾ Die Absorption, Dresden 1910.

²⁾ Helv. **24**, 237 (1941); **26**, 1069 (1943).

³⁾ Am. Soc. **64**, 121 (1942).

Diese von *Wood*¹⁾ für Formaldehyd-Cellulose vorgeschlagene Lösung wurde für die Bestimmungen der Tabelle 15 und die übrigen Bestimmungen in dieser Arbeit verwendet. Wichtig ist, dass die Präparate vor der Analyse durch Waschen von ungebundenem Formaldehyd befreit werden. Nach den Doppelbestimmungen der Tabelle 15 sind die Ergebnisse ziemlich unabhängig von der verwendeten Menge Formaldehyd-Pektinsäure. (Gleiches Präparat wie in Tabelle 14.)

Tabelle 15.

Bestimmung des in Formaldehyd-Pektinsäure gebundenen Formaldehyds.
Aufschlusslösung: n. H_2SO_4 mit 10 g Na_2SO_4 pro Liter.

Gramm Formaldehyd- Pektinsäure	Prozent gebundener Formaldehyd im lufttrockenem Präparat
0,3	2,86
0,4	3,11
0,5	3,06
0,6	2,99
0,7	2,86
0,8	2,80
0,9	2,80
1,0	2,81

7. Zusammenfassung.

1. Formaldehyd reagiert mit den sekundären Hydroxylgruppen der Pektinstoffe. Ohne Zusatz von Katalysatoren werden Formaldehyd-Pektinstoffe erst bei Temperaturen über 50°C gebildet, bei Anwesenheit von Mineralsäuren bereits bei Zimmertemperatur.

2. Je nach den Konzentrationsverhältnissen und übrigen Reaktionsbedingungen werden bevorzugt Halbacetale ($>\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2\text{OH}$; Methylolgruppen) oder Acetale ($>\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}<$; intra- und intermolekulare Methylenbrücken) gebildet.

3. Bei der Formalisierung in wässrigem System tritt stets nur ein Teil der Hydroxylgruppen der Pektinstoffe mit Formaldehyd in Reaktion.

4. Bei der Formalisierung besteht meist die Gefahr einer Hydrolyse der Glykosid- und Esterbindungen des Pektins. Bei der Wahl der Reaktionsbedingungen ist die Kenntnis der Stabilität der Pektin-Makromolekel von Nutzen.

5. Durch Variation der Reaktionsbedingungen können Formaldehyd-Pektinstoffe verschiedenster Eigenschaften hergestellt werden.

¹⁾ J. Soc. Chem. Ind. **52**, 33 (1933); s. auch *Clowes*, B. **32**, 2841 (1899); *Schenk*, Helv. **15**, 1088 (1932); *Tobel* und *Vogel*, Zellwolle, Kunstseide, Seide **46**, 59 (1941); *Weltzien*, ibid. **47**, 197 (1942); *Hoffbauer* etc., Ind. Eng. Chem. Anal. **15**, 605 (1943).

6. Pektinsäure wird durch die Einführung von Methylolgruppen wasserlöslicher. Formaldehyd-Pektinsäuren mit Methylenbrücken zwischen den Fadenmolekeln sind teils erst in heissem Wasser löslich. Beim Abkühlen 1-proz. Lösungen können hier ohne Zusatz von Säure und Zucker feste, thermo-reversible Nebenvalenzgele entstehen. — Das Dissoziationsverhalten wasserlöslicher Formaldehyd-Pektinsäuren zeigt Abweichungen von den Gesetzen, die für niedermolekulare, schwache Säuren gelten.

7. Die Hauptvalenz-Verknüpfung von Pektin-Makromolekeln durch Formaldehyd liefert Produkte, deren wässrige Lösungen eine gesteigerte Viskosität besitzen. Teils bilden diese Formaldehyd-Pektine Zucker-Säure-Gele erhöhter Festigkeit.

8. Bei genügend langer Einwirkung des Formaldehyds auf Pektin können durch Methylenbrücken völlig unlösliche, begrenzt quellbare Hauptvalenzgele entstehen.

9. Gegenüber verdünntem Alkali bei Zimmertemperatur sind die Formaldehyd-Pektinstoffe ziemlich stabil. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren lässt sich der gebundene Formaldehyd abspalten und quantitativ bestimmen.

10. Die Wasserdampf-Adsorptionen wasserlöslicher und völlig netzartig verknüpfter Formaldehyd-Pektinsäuren sind nur wenig von denen der Ausgangspektinsäuren verschieden.

11. Die Pektinsäure (Polygalakturonsäure), deren sekundäre Hydroxylgruppen an den Kohlenstoffatomen 2 und 3 trans-Konfiguration aufweisen, reagiert in anderer Weise mit dem Formaldehyd als die Alginsäure (Polymannuronsäure, cis-Konfiguration). Es gelang nicht, wasserlösliche Formaldehyd-Alginsäure herzustellen. Auch die netzartige Verknüpfung von Makromolekeln durch Formaldehyd ist bei der Alginsäure viel schwieriger als bei der Pektinsäure.

12. Formaldehyd reagiert mit den sekundären Alkoholgruppen der Pektinstoffe ziemlich langsam. Eine bedeutend raschere Reaktion erfolgt mit Pektinderivaten wie Methylol-Pektinen und Glykolestern der Pektinsäure, die primäre Hydroxylgruppen besitzen. Auch z. B. Lichenin und Cellulose bilden leichter Formaldehydderivate als Pektin.

13. Durch Zugabe von Harnstoff zu den Pektin-Formaldehyd-Mineralsäure-Mischungen wird die Kondensation sehr stark beschleunigt. Auch Pektinderivate mit Aminogruppen (Untersuchungen mit *H. Neukom*) reagieren sehr rasch mit Formaldehyd.

Herrn Prof. Dr. *H. Pallmann* danke ich für seine Anregungen und für das Interesse an der vorliegenden Arbeit.