

Mitteilung aus dem Institut für chem. Technik der Techn. Hochschule
Karlsruhe

Über den Aufbau und die Molekülgröße des Flachspektins

Von Hans Bock und Ruth Einsele

(Eingegangen am 23. März 1940)

Nach den neuesten Ergebnissen der Konstitutionsermittlung stellen die Pektinstoffe polymerhomologe Reihen von methylierten Galakturonsäureketten dar, deren durchschnittliches Molekulargewicht zwischen 20000 und weit über 100000 liegt¹⁾. Diese Anschauung gründet sich auf Untersuchungen, die fast ausschließlich an Obstpektin vorgenommen wurden. Obstpektin läßt sich schon durch Kochen mit Wasser oder verd. Säuren in großen Molekülen aus der Frucht herauslösen und ist daher auch technisch wegen seiner Geliereigenschaften verwertbar. Schon in diesen einfachen Eigenschaften unterscheidet es sich von anderen Pektinarten. Das Pektin in Wurzeln (Rüben), Stengeln (Flachs, Hanf) und Blättern (Tabak) sitzt bedeutend fester in der Zellwand als das Pektin in Obstfrüchten, und es ist mit Methoden, die sich bei Obstpektin bewähren, nicht möglich, aus diesen Materialien ein gelierfähiges Pektin zu gewinnen. Es ist deshalb naheliegend, zu untersuchen, ob sich die Befunde, die bei Obstpektin gemacht wurden, auch auf diese Pektinarten übertragen lassen.

Bei Rübenpektin liegen schon derartige Ergebnisse vor, da es oft zum Vergleich mit Obstpektin herangezogen wurde.

¹⁾ F. A. Henglein u. G. Schneider, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 309 (1936); G. Schneider u. U. Fritsch, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 2537 (1936); G. Schneider u. H. Bock, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1617 (1937).

Die Veresterung des Rübenpektins ergibt ein Nitropektin, das mit Nitropektin aus Obstpektin identisch ist. Es sind lauge Ketten nitrierter Galakturonsäurereste, die weder Arabinose noch Galaktose aufweisen. Dabei ist zu beachten, daß das durch direkte Nitrierung von Rübenschnittzeln gewonnene Nitropektin Molekülgrößen von etwa 70000 bis 100000 aufweist, während Nitropektin, das aus isoliertem Rübenpektin gewonnen wird, bedeutend kleinere Moleküle hat (15000 bis 45000). Daraus geht hervor, daß nicht das Rübenpektin an und für sich niedermolekular im Vergleich zum Obstpektin ist, sondern daß es bei der Gewinnung aus Rübentrockenschnittzeln durch Extraktion mittels Wasser oder verd. Säuren bei erhöhter Temperatur abgebaut bzw. daß nur das bereits abgebaute Pektin durch diese Gewinnungsverfahren herausgelöst wird. Eine Geleebildung konnte bei diesen Pektinpräparaten nicht erzielt werden. Dies muß nach den bisherigen Forschungsergebnissen¹⁾ damit erklärt werden, daß das durch solche Methoden isolierte Rübenpektin bereits zu weit abgebaut ist, um daraus noch durch Zusatz von Zucker und Säure ein Gelee mit meßbarer Festigkeit zu erhalten.

Weist schon das Rübenpektin in seinen Eigenschaften große Unterschiede im Vergleich mit Obstpektin auf, so ist dies bei Flachspektin noch mehr der Fall. Flachspektin ist ein graues bis weißes Pulver. Es unterscheidet sich schon rein äußerlich von den übrigen Pektinarten. Während die wäßrigen Lösungen von Obst- und Rübenpektin je nach der Konzentration in Methylalkohol fadenförmig bis faserig ausfallen, bildet Flachspektin einen feinen, flockigen Niederschlag. In trockenem Zustand stellen Obstpektine asbestartige Fasern, Flachspektine feine, körnige Pulver dar. Auch die konz. Lösungen von Flachspektin sind wesentlich weniger viscos als diejenigen von Obst- und Rübenpektin gleicher Konzentration. Ebenso kann wie bei Rübenpektin eine Gelierung von Flachspektin, das nach den gleichen Herstellungsverfahren wie Obstpektin gewonnen wird, nicht erzielt werden.

Diese großen Unterschiede im Verhalten und in den Eigenschaften des Flachspektins gegenüber Obst- und Rübenpektin

¹⁾ G. Schneider u. H. Bock, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1353 (1938).

lassen auch auf eine Verschiedenheit im Aufbau oder in der Molekülgröße des Flachspektins von den beiden anderen Pektinarten schließen. Die hauptsächlichsten Arbeiten über die Pektinstoffe des Flachses stammen von Ehrlich¹⁾. Danach unterscheidet man im Flachspektin zwei Komponenten: Ein Hexopentosan, das in 70 %-igem Alkohol löslich ist, und die Pektinsäure, die in 70 %-igem Alkohol unlöslich ist. Die Pektinsäure zerfällt bei der Hydrolyse in 4 Mol. Galakturonsäure, 2 Mol. Methylalkohol, 2 Mol. Essigsäure, 1 Mol. Arabinose, 1 Mol. Galaktose und 1 Mol. Xylose. Sie ist also nach Ehrlich als eine Diacetyl-Arabino-Xylo-Galakto-Dimethoxy-Tetra-galakturonsäure aufzufassen. Ihr Molekulargewicht, nach der kryoskopischen Methode bestimmt, beträgt 1421. Die Bruttoformel der Flachspektinsäure $C_{46}H_{68}O_{40}$ unterscheidet sich nur wenig von der für Obst- und Rübenpektin $C_{41}H_{60}O_{36}$, nämlich durch den Mehrgehalt von 1 Mol. Xylose. Diese geringe Abweichung im Aufbau und der Molekülgröße des Flachspektins gegenüber Obst- und Rübenpektin, die auf der Miteinbeziehung eines Moleküls Xylose beruht [die Xylose wird ebenso wie die Arabinose und Galaktose lediglich auf Grund ihrer Unlöslichkeit in 70 %-igem Alkohol, die, wie schon bewiesen²⁾, eine Fraktionierung nach Molekülgrößen darstellt, mit in die Formel einbezogen], kann nicht als einzige Ursache für die großen Unterschiede im Verhalten und in den Eigenschaften der verschiedenen Pektinarten angesehen werden. Das Formelbild Ehrlichs ist damit nicht in der Lage, eine Antwort auf die aufgeworfenen Fragen zu geben, während die eingangs erwähnten neuesten Anschauungen über die Konstitution und die Molekülgröße der Pektine eine einfache Deutung der Unterschiede der verschiedenen Pektinarten zulassen.

Die Nitrierung und viscosimetrische Molekulargewichtsbestimmung von Flachspektin

Die neuesten Konstitutionsermittlungen und Molekulargewichtsbestimmungen an Obstpektin wurden sowohl durch Messungen an Pektin selbst, als auch an Pektinestern wie

¹⁾ F. Ehrlich u. F. Schubert, *Biochem. Z.* **169**, 13 (1926).

²⁾ G. Schneider u. H. Bock, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **70**, 1622 (1937).

z. B. Nitropektin vorgenommen¹⁾. Nitropektin stellt eine nitririerte Polygalakturonsäure dar, die frei von Arabinose und den sonstigen Begleitstoffen des Pektins ist²⁾. Es gelang, Flachspektin ebenso wie Obst- und Rübenpektin durch Behandlung mit höchstkonzentrierter Salpetersäure in Nitropektin überzuführen. Wie beim Flachspektin ist auch beim Flachsnitropektin schon äußerlich ein Unterschied gegenüber dem Obstnitropektin feststellbar. Der Niederschlag von Flachsnitropektin kann wohl noch als flockig bezeichnet werden, ist aber wesentlich feinflockiger als der von Obst- oder Rübennitropektin. Auch die Acetonlösungen von Flachs- und Obstnitropektin unterscheiden sich in ihren Eigenschaften. Die Lösungen von Obstnitropektin sind hochviscos und bilden beim Verdunsten Filme von beträchtlicher Reißfestigkeit. Die Lösungen von Flachsnitropektin sind bei gleicher Konzentration niedriger viscos und hinterlassen beim Verdunsten nur brüchige, glasartige Filme.

a) Nitrierung von isoliertem Flachspektin: Für die Untersuchung der Pektinstoffe aus Flachs wurden zweierlei Flachssorten verwendet, Strohflachs und Röstflachs. Unter Strohflachs versteht man ungeröstete Flachsstengel, während mit Röstflachs die einem Röstprozeß unterworfenen Flachsstengel bezeichnet werden. Die Nitrierung und darauffolgende viscosimetrische Molekulargewichtsbestimmung war nur mit aus Strohflachs isoliertem Pektin möglich. Die aus den Stengeln isolierten Röstflachspektine lösen sich bei der Nitrierung wohl noch in der Salpetersäure auf, geben aber beim Ausfällen in Wasser keinen Niederschlag von Nitropektin.

Nitrierung: 1 g Pektinpulver wird mit 150 ccm höchstkonzentrierter Salpetersäure ($s = 1,52-1,53$) bei 20°C übergossen und gerührt. Das Pektin löst sich in der Salpetersäure auf. Nach 1 Stunde wird die Salpetersäurelösung unter Umrühren langsam in einen großen Überschuß destilliertem Wassers gegossen. Das Nitropektin fällt in kleinen grauweißen Flocken aus. Nach schonender Trocknung ist es in Aceton unter

¹⁾ Vgl. Anm. 1 S. 225.

²⁾ G. Schneider u. U. Fritsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1611 (1937).

Quellungserscheinungen löslich und kann zur viscosimetrischen Molekulargewichtsbestimmung verwendet werden.

Molekulargewicht der aus Strohflachs isolierten und nitrierten Pektine, ausgedrückt durch η_{sp}/c_{gm}

η_{sp}	Konz. c in Grundmol. c_{gm}	η_{sp}/c_{gm}
0,216	0,0227	10
0,126	0,0192	7
0,142	0,0146	10

Es mußte nach der schon beschriebenen Beschaffenheit des Flachspektrins sowie des daraus hergestellten Nitropektins erwartet werden, daß die Molekülgröße des Flachspektrins geringer ist als die der bisher untersuchten Obst- und Rübenpektine. Die η_{sp}/c_{gm} -Werte liegen in der Größenordnung von 10, das sind 5—10-mal kleinere Werte als bei Obst- und Rübenpektin. Die Löslichkeit des Nitropektins, das aus isoliertem Röstflachs hergestellt wurde, in Wasser ist darauf zurückzuführen, daß die durch den Röstprozeß schon sehr stark angegriffenen Pektinmoleküle durch die Isolierung und darauf folgende Nitrierung ganz abgebaut werden. Damit entfällt für isoliertes Röstflachspektin die Voraussetzung für die viscosimetrische Molekulargewichtsbestimmung.

b) Direkte Nitrierung von pektinhaltigen Stroh- und Röstflachsstengel, ohne vorherige Isolierung des Pektins: Die Isolierung der Pektinstoffe aus den Pflanzmaterialien durch Extraktion mit verdünnten Säuren bedeutet sicher einen nicht unerheblichen Eingriff in das Molekül. Man wird den tatsächlichen Verhältnissen entsprechendere Molekulargewichte erhalten, wenn man die Isolierung des Pektins, mit der meist ein Abbau der Moleküle verbunden ist, vermeiden kann. Deshalb wurden die pektinhaltigen Stengel von Stroh- und Röstflachs direkt nitriert und die Molekülgröße des auf diese Art hergestellten Nitropektins viscosimetrisch bestimmt.

Aus folgender Tabelle geht hervor, daß wie beim Rübenpektin die direkt gewonnenen Flachs-nitropektine einen höheren Polymerisationsgrad besitzen als die isolierten und dann nitrierten Flachspektine. Aber selbst durch direkte Nitrierung wurden

bei Flachspektin nur η_{sp}/c -Werte erhalten, die völlig abgebauten Obst- und Rübenpektinen entsprechen.

η_{sp}/c_{gm} des Nitropektins aus Strohflachs	c_{sp}/c_{gm} des Nitropektins aus Röstflachs
16 (7)	2 (—)
17 (10)	4
17 (10)	4
18	6

Die eingeklammerten Zahlenwerte bedeuten die η_{sp}/c -Werte der entsprechenden isolierten und dann nitrierten Pektine.

Die Molekülgrößen der Röstflachspektine können nur über die direkte Nitrierung bestimmt werden. Röstflachspektine sind wesentlich niedriger molekular als Strohflachspektine. Die Ursache dafür ist im Röstprozeß zu suchen. Durch die Röstorganismen und ihre Enzyme werden die Galakturonsäureketten abgebaut¹⁾. Es ist daher verständlich, daß das restliche im Röstflachs noch enthaltene Pektin niedriger molekular ist als das unversehrte Strohflachspektin.

Das Molekulargewicht des Flachspektins

Um aus den Viscositätsmessungen die Molekulargewichte nach der Staudingerschen Beziehung $\eta_{sp}/c_{gm} = K_m \cdot M$ berechnen zu können, muß der Wert der K_m -Konstante bekannt sein. Bei Obstpektin wurde die K_m -Konstante experimentell durchschnittlich zu $6 \cdot 10^{-4}$ ermittelt²⁾. Mit dieser K_m -Konstante erhält man für Flachspektin, gemessen über das Nitropektin, folgende Molekulargewichte (vgl. nachstehende Tabelle).

Da bekanntlich bei den hochmolekularen Stoffen eine Reihe von Eigenschaften wie Viscosität, Filmbildung und Fadenbildung von der Größe des Polymerisationsgrades abhängig ist, muß aus der Verschiedenheit der Molekulargewichte von Obstpektin und Flachspektin auch auf einen entsprechenden Unterschied in ihren Eigenschaften geschlossen werden, der tatsächlich vorhanden ist. Nach diesen Befunden ist auch

¹⁾ Vgl. auch G. Schneider u. H. Bock, Angew. Chem. 51, 95 (1938).

²⁾ G. Schneider u. U. Fritschi, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 2541 (1936).

Pektinart	η_{sp}/c_{gm}	Molekulargewicht
Aus Strohflachs isoliertes Pektin	10	16 000
	7	11 000
	10	16 000
Aus Röstflachs isoliertes Pektin	Nicht mehr meßbar über Nitropektin	
Strohflachspektin ohne vorhergehende Isolierung	16	26 000
	17	28 000
	18	30 000
Röstflachspektin ohne vorhergehende Isolierung	2	3 000
	4	7 000
	6	10 000
Obstpektin	20 000—150 000	

leicht erklärlich, daß Flachspektin, welches nach denselben Verfahren wie Obstpektin hergestellt ist, keine Geliereigenschaften aufweist; denn die Geleefestigkeit steht in engem Zusammenhang mit der Molekülgröße des Pektins¹⁾. Obstpektin vom Durchschnittsmolekulargewicht von 100 000 liefert ein festes Gelee, ein Pektin vom Durchschnittsmolekulargewicht von 50 000 ein Gelee von mittlerer Festigkeit, während Obstpektine, die durch Säurebehandlung oder fermentative Einwirkung stark abgebaut sind und deren Molekulargewichte in der Größenordnung von 15 000 bis 20 000 liegen, kein Gelee mit meßbarer Festigkeit mehr ergeben. (Die Grenze hierfür ist nicht genau festzulegen, da es sich bei Pektin um polymerhomologe Reihen von Polygalakturonsäure handelt, die je nach der Herkunft des Pektins oder nach der Gewinnungsart verschiedenartig zusammengesetzt sein können.) Es ist daher nach den bisherigen Ergebnissen nicht zu erwarten, daß Flachspektin nach den gleichen Methoden wie Obstpektin hergestellt, mit Zucker und Säure ein Gelee gibt, da solches Flachspektin nur ein Molekulargewicht von 10 000 bis 15 000 aufweist.

Die Molekülform des Flachspektrins

Die Werte des Molekulargewichts von Flachspektin, die in der Größenordnung von 15 000 liegen, sind unter Zugrunde-

¹⁾ Vgl. Anm. 1 S. 226.

legung der für Obst- und Rübenpektin experimentell ermittelten K_m -Konstante ihrer Nitrate von $6 \cdot 10^{-4}$ berechnet. Dieser Wert von $6 \cdot 10^{-4}$ liegt nahe bei dem für Cellulosenitrate ermittelten Wert der K_m -Konstante. Cellulosenitrate mit der K_m -Konstante 9 — $11 \cdot 10^{-4}$ besitzen¹⁾ völlig gestreckte Moleküle und sind unter starken Quellungserscheinungen zu hochviscosen Lösungen löslich. Stärke mit der K_m -Konstante $1 \cdot 10^{-4}$ zeigt ganz andere Eigenschaften. Sie ist leichter löslich und ihre Lösungen sind viel weniger viscos. Eine Lösung eines Stärkeacetates bestimmter Viscosität in Aceton ist etwa 8-mal so konzentriert, wie eine gleich viscos Lösung eines Celluloseacetates gleichen Polymerisationsgrades, d. h. Nitrostärke von einem Molekulargewicht von 50000 verhält sich in ihren Eigenschaften wie Löslichkeit, Filmbildung, Viscosität, wie Cellulose-derivate vom Molekulargewicht von 5000²⁾.

Die Werte der K_m -Konstante für Nitropektin aus Obstpektin liegen näher bei denen von Nitrocellulose als bei denen von Nitrostärke. Ebenso sind die Eigenschaften des Obstnitropektins wie Löslichkeit, Viscosität, Film- und Fadenbildung, denjenigen von Nitrocellulose ähnlicher als denen von Nitrostärke. Die Eigenschaften von Flachsnitropektin stimmen jedoch mehr mit denjenigen der Nitrostärke überein. Dies ist, wie aus den Ergebnissen der Arbeit hervorgeht, mit dem gegenüber Obstpektin bedeutend geringeren Polymerisationsgrad von Flachspektin bei der Zugrundelegung einer gleichen K_m -Konstante für Obst- und Flachsnitropektin erklärlich. Experimentelle Untersuchungen, die jedoch infolge der Schwierigkeit bei den osmotischen Messungen an Flachsnitropektinen (eine Fraktionierung der Flachspektine ist infolge ihres niederen Molekulargewichts nur schwer durchführbar) teilweise unübersichtliche Werte lieferten, legen die Vermutung nahe, daß die K_m -Konstante für Flachsnitropektin kleiner ist als diejenige von Obstnitropektin. Unter der Voraussetzung eines kleineren Wertes für die K_m -Konstante von Flachsnitropektin, müßten

¹⁾ H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 2320 (1935).

²⁾ Staudinger u. Eilers, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 819 (1936); H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **527**, 195 (1937); H. Staudinger, Naturwiss. **25**, 678 (1937).

die abs. Werte für das Molekulargewicht von Flachspektin höher sein als sie in vorliegender Arbeit angegeben sind. Es würden sich zwischen Obstnitropektin und Flachs-nitropektin in Beziehung auf K_m -Konstante und Eigenschaften ähnliche Unterschiede ergeben wie bei Cellulose und Stärke. Bei letzteren wird diese Verschiedenheit der Eigenschaften bei gleichem Molekulargewicht bzw. gleicher Viscosität bei verschiedenem Molekulargewicht und auch die Verschiedenheit der K_m -Konstanten dadurch erklärt¹⁾, daß in der Stärke die Glucosereste in Form verzweigter Ketten (langgestreckter Form) aneinandergebunden sind. Ähnliche Erwägungen würden ebenso zu einer Erklärung der Verschiedenheit von Obstnitropektin und Flachs-nitropektin beitragen, besonders da noch nicht abgeschlossene Versuche zur Annahme berechtigen²⁾, daß sogar das Obstpektin selbst solche Verzweigungen aufweisen kann.

Herrn Professor Dr. F. A. Henglein danken wir für die fördernde Unterstützung dieser Arbeit.

¹⁾ Vgl. Anm. 2, S. 232.

²⁾ G. Schneider u. U. Fritschi, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1616 (1937).