

250. Über Polygalakturonsäureamide

von J. Solms, A. Denzler und H. Deuel.

(12. X. 54.)

Galakturonsäure- und Polygalakturonsäure-methylester können durch Behandlung mit Ammoniak in die entsprechenden Amide übergeführt werden¹). Dabei zeigen die Polygalakturonsäuren mit steigendem Amidierungsgrad eine abnehmende Löslichkeit in Wasser und ergeben Lösungen geringer Viskosität, die leicht durch Elektrolyte koaguliert werden können²). Diese Eigenschaften wurden auf die Fähigkeit der Amidgruppen zurückgeführt, inter- und intramolekulare Wasserstoffbrücken zu bilden. Doch könnten sie teilweise auch auf einem Abbau der Fadenmolekeln während der Umsetzung beruhen, da glykosidische Bindungen der Polygalakturonsäure möglicherweise alkalilabil sind, wenn die Carboxylgruppen verestert sind³).

In der vorliegenden Arbeit wird die Herstellung von Amidien der Polygalakturonsäure eingehender untersucht, und es werden ihre Eigenschaften beschrieben.

In Tab. 1 sind Polygalakturonsäure-methylester verschiedenen Veresterungsgrades und die aus ihnen gewonnenen Amide charakterisiert. Die Umsetzungen wurden durch Behandlung der trockenen Präparate mit flüssigem Ammoniak heterogen vorgenommen. Die Umsetzungen erfolgten quantitativ. Mikroanalysen und papierchromatographische Untersuchungen zeigten eine für hochpolymere Naturstoffe bemerkenswerte Reinheit. – Auf gleiche Weise konnte Galakturonsäure-methylester in das Amid übergeführt werden.

Tabelle 1.

Charakterisierung von Polygalakturonsäure-methylestern und ihren Amidierungsprodukten.

Die Daten beziehen sich auf lufttrockene Substanz.

Polygalakturonsäure-methylester				Polygalakturonsäure-amide				
Unveresterte Carboxylgruppen (x) in Milliäq. pro g	Mit Methanol veresterte Carboxylgruppen (y) in Milliäq. pro g	Veresterungsgrad in %	Viskositätszahl Z	Unveresterte Carboxylgruppen (x) in Milliäq. pro g	Mit Methanol veresterte Carboxylgruppen (y) in Milliäq. pro g	Säureamidgruppen (w) in Milliäq. pro g	Amidierungsgrad in %	Viskositätszahl Z
4,35	0,05	1,1	0,46	4,30	0,05	0,14	3,1	0,46
1,30	3,10	70,5	0,58	1,10	0,20	3,12	70,6	0,18
0,00	4,40	100,0	0,31	0,00	0,20	3,86	95,1	unlös.

¹) S. Luckett & F. Smith, Soc. 1940, 1506; H. L. Frush & H. S. Isbell, J. Res. Nat. Bur. Stand. 41, 609 (1948); G. H. Joseph, A. H. Kieser & E. F. Bryant, Food Technol. 3, 85 (1949); E. F. Bryant, U.S. Pat. 2480710 (1950); W. A. Mitchell, Food Technol. 4, 135 (1950).

²) J. Solms & H. Deuel, J. Polymer Sci. 12, 559 (1954).

³) B. Vollmert, Makromol. Ch. 5, 110 (1950).

Von der monomeren und polymeren Galakturonsäure, ihren Methylestern und Amidn wurden Infrarotspektren aufgenommen (Fig. 1). Diese weisen, von einigen charakteristischen Banden abgesehen, untereinander eine grosse Ähnlichkeit auf, doch zeigen die Hochpolymeren weniger ausgeprägte Banden. Sie entsprechen weitgehend den in der Literatur veröffentlichten Daten von Galakturonsäure-methylester¹⁾, Pektin²⁾ und verwandten Verbindungen³⁾. Die Banden der Region 1670 bis 1745 cm^{-1} , die der Carbonylgruppe zugeordnet werden können, sind von besonderem Interesse. Die Lage der Schwingungen zeigt, dass die Carbonylgruppen beim niedermolekularen Ester unwesentlich, bei der niedermolekularen Säure und dem Amid eher schwach assoziiert sind, dagegen bei allen hochmolekularen Verbindungen weitgehend an Wasserstoffbindungen beteiligt sind. Diese Tatsache ist bei den Verbindungen mit freien Carboxylgruppen und Amidgruppen verständlich. Die Assoziation der Carbonylgruppen des hochmolekularen Esters kann dagegen nicht ohne weiteres erklärt werden.

Eine Umsetzung der Ester kann ferner homogen in Formamidlösung durch Einleitung von trockenem, gasförmigem Ammoniak quantitativ vorgenommen werden. Während der Umsetzung von Polygalakturonsäure-methylester wird anfangs ein Viskositätsabfall, dann ein starker Anstieg der Viskosität der Reaktionslösung beobachtet; schliesslich erfolgt Gelierung und Flockung. Da eine Vernetzung der Fadenmolekeln nicht möglich ist, müssen die eingeführten Amidgruppen eine starke Assoziation bewirken.

Um einen eventuellen Kettenabbau der Polygalakturonsäure-methylester während der Amidierung zu erfassen, wurden die Aldehydendgruppen vor und nach der Reaktion jodometrisch bestimmt. Dabei konnte eher eine Abnahme der Aldehydendgruppen während der Reaktion beobachtet werden. Ein Kettenabbau konnte jedenfalls nicht festgestellt werden (Tab. 2).

Die saure Hydrolyse der Amidbindungen wurde unter Reaktionsbedingungen verfolgt (Tab. 3 und 4), bei denen Galakturonsäure und Polygalakturonsäure nachweisbar nicht angegriffen werden⁴⁾. Die saure Hydrolyse des Galakturonsäureamides konnte, unter Vernachlässigung des Einflusses der Ladung der gebildeten Galakturonsäure, durch eine Reaktionsgleichung 2. Ordnung (k_2) befriedigend beschrieben werden. Die Amidgruppen der Polygalakturonsäure zeigen

¹⁾ L. P. Kuhn, *Anal. Chem.* **22**, 276 (1950).

²⁾ S. H. Newburger, J. H. Jones & G. R. Clark, *Proc. Sci. Sect. Toilet Goods Assoc.* Nr. **18/19** (1952/53).

³⁾ J. W. Rowen, C. M. Hunt & E. K. Plyler, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **39**, 133 (1947); R. Steele & E. Pacsu, *Textile Res. J.* **19**, 790 (1949); H. W. Thompson, D. L. Nicholson & L. N. Short, *Disc. Faraday Soc.* **9**, 222 (1950); J. W. Rowen & E. K. Plyler, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **44**, 313 (1950).

⁴⁾ F. Weber, *Diss., ETH., Zürich*, 1944.

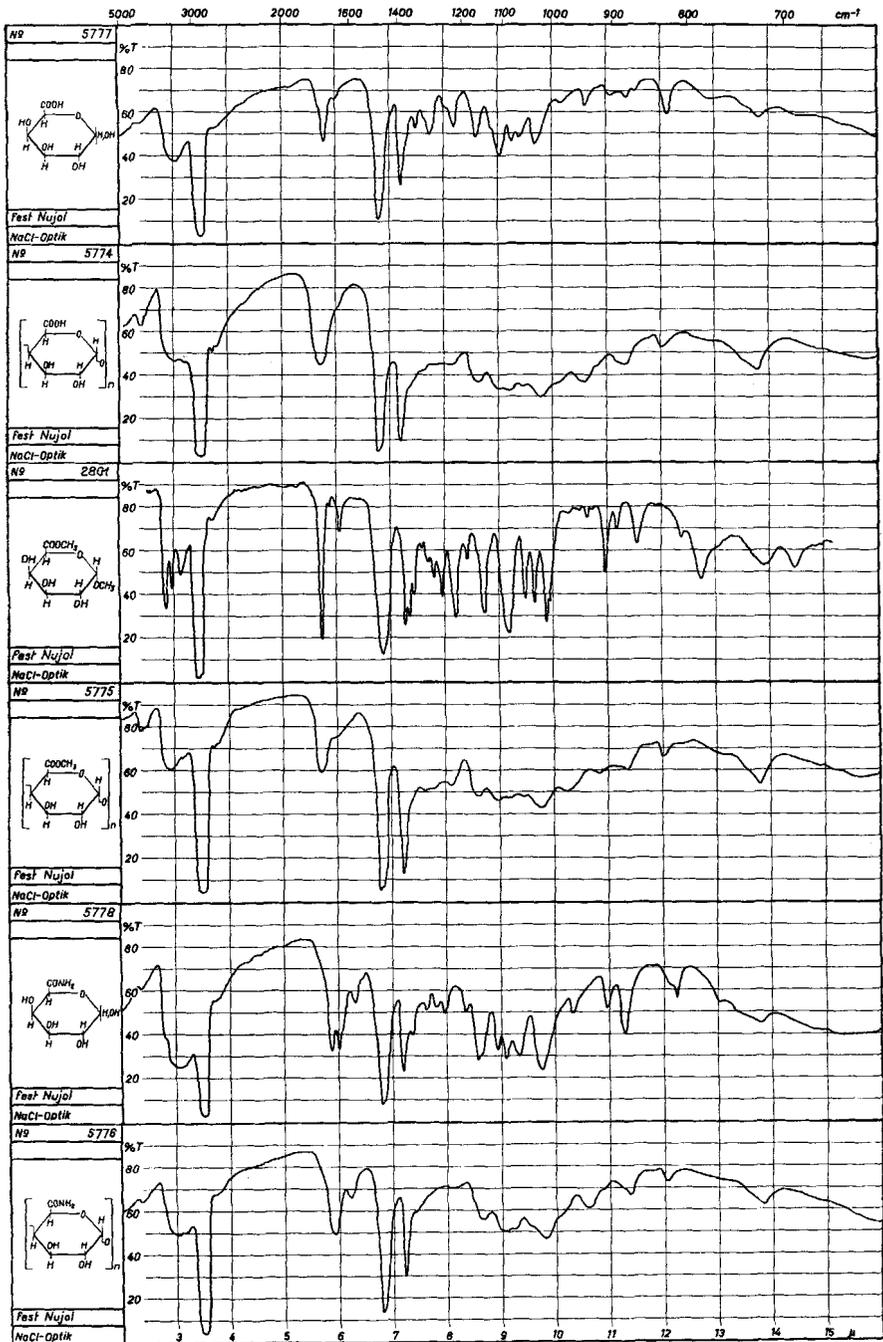


Fig. 1.
Infrarotspektren von Galakturonsäure und Polygalakturonsäure,
ihren Methylestern und Amiden.

eine bedeutend höhere Resistenz. Die Reaktion erfolgt allerdings heterogen und kann nicht durch eine einfache Reaktionsgleichung beschrieben werden. Eine vollständige Abspaltung der Amidgruppen ohne Aufspaltung der Fadenmolekeln war nicht möglich.

Tabelle 2.

Aldehydendgruppen von Polygalakturonsäure-methylester und den daraus gewonnenen Amiden.

Lufttrockener Polygalakturonsäure-methylester, Veresterungsgrad 70%.

Herstellungsart	Endgruppen Milliäq. pro g Substanz	
	Ester	Amid
Im Autoklaven mit flüssigem Ammoniak bei 20° . . .	0,26	0,16
Mit flüssigem Ammoniak bei ca. - 35°	0,26	0,16
Gelöst in Formamid mit gasförmigem Ammoniak bei 20°	0,38	0,22

Tabelle 3.

Saure Hydrolyse von Galakturonsäureamid.

85,5 Milliäq. Amid pro l

Reaktionszeit sec.	Amid hydrolysiert Milliäq. pro l	k_2 , Milliäq. \cdot 10^{-6} sec. $^{-1}$	Amid hydrolysiert Milliäq. pro l	k_2 , Milliäq. \cdot 10^{-6} sec. $^{-1}$
	<i>40°; 0,1-n. HCl</i>		<i>40°; 0,5-n. HCl</i>	
86400	4,45	$5,41 \cdot 10^{-6}$	18,10	$5,61 \cdot 10^{-6}$
259200	11,60	$5,71 \cdot 10^{-6}$	41,95	$5,46 \cdot 10^{-6}$
518400	19,65	$5,44 \cdot 10^{-6}$	62,75	$5,64 \cdot 10^{-6}$
864000	28,25	$5,74 \cdot 10^{-6}$	76,40	$5,79 \cdot 10^{-6}$
	<i>55°; 0,1-n. HCl</i>		<i>55°; 0,5-n. HCl</i>	
86400	15,60	$2,47 \cdot 10^{-5}$	56,65	$2,70 \cdot 10^{-5}$
259200	34,35	$2,46 \cdot 10^{-5}$	82,00	$(2,81 \cdot 10^{-5})$
518400	51,10	$2,54 \cdot 10^{-5}$	85,50	—
864000	60,20	$2,36 \cdot 10^{-5}$	85,50	—

Tabelle 4.

Saure Hydrolyse von Polygalakturonsäureamiden.

40°; 0,5-n. HCl

Reaktionszeit, sec.	Amid hydrolysiert, Milliäq. pro l	
	87,5 Milliäq. Amid pro l Amidierungsgrad 95,1%	38,1 Milliäq. Amid pro l Amidierungsgrad 70,6%
86400	16,70	2,03
259200	19,25	2,37
518400	24,20	5,40
864000	27,90	9,43

Die ausserordentliche Stabilität der Amidgruppen der Polysäure muss wohl auf die Ausbildung von H-Brücken zurückgeführt werden, welche eine enge Verknäuelung und Aggregation der Polygalakturonsäuremolekeln bewirken. Diese Aggregation dürfte durch die regelmässige Verteilung der Amidgruppen und durch die zahlreichen Hydroxylgruppen noch begünstigt werden. Interessanterweise sind die Äthyl- und Propylamide der Polygalakturonsäure bedeutend leichter zu hydrolysieren und zeigen übrigens auch eine bessere Löslichkeit¹⁾.

In stark saurem Milieu tritt Decarboxylierung ein. Dabei decarboxyliert Polygalakturonsäureamid langsamer als die entsprechende Polygalakturonsäure. Unter den angewendeten Reaktionsbedingungen (20,24-proz. HCl, 105°, anfänglich heterogene Reaktion) erreicht Polygalakturonsäure den theoretischen Endwert der Reaktion nach 70 Min., Polygalakturonsäureamid erst nach 135 Min. Die Reaktion zeigt keinen scharfen Endwert.

Die Stabilität der Amidgruppen in alkalischem Milieu konnte nicht verfolgt werden, da selbst unter Luftabschluss zahlreiche Nebenreaktionen auftreten, die einen zu hohen Alkaliverbrauch bewirken. Doch ist auch in diesem Falle das Amid der Galakturonsäure bedeutend weniger stabil als das Amid der Polygalakturonsäure.

Interessanterweise zeigt eine 2-proz. oder höher konzentrierte Lösung von Polygalakturonsäureamid mit einem Amidierungsgrad von 70% ein ausgeprägtes Geliervermögen ohne Zusätze. Die Lösung ist bei ca. 70° flüssig und erstarrt bei Abkühlung auf 20° zu einem Gel. Der Vorgang ist reversibel und zeigt wiederum, dass eine starke Assoziation zwischen Fadenmolekeln der Polygalakturonsäureamide angenommen werden muss.

Schliesslich wurden aus Polygalakturonsäure-methylester mit einem Veresterungsgrad von 70% Fäden mit einem Titer von ca. 150 den. gesponnen und diese durch heterogene Umsetzung mit flüssigem Ammoniak zu den entsprechenden Amidien umgesetzt. Während der Ausgangsfaden gut wasserlöslich war, war das erhaltene Derivat vollkommen unlöslich. Die Reissfestigkeit der Fäden betrug vor bzw. nach der Amidierung 106 bzw. 91 g; die Fadendehnung am Reisspunkt betrug 29 bzw. 7,4%.

Es kann also festgestellt werden, dass die Umsetzung von Polygalakturonsäure-methylestern zu den entsprechenden Amidien annähernd quantitativ und polymeranalog verläuft. Da eine spezifische Abspaltung der eingeführten Amidgruppen nicht gelingt, konnte die Frage des Kettenabbaues nicht eindeutig abgeklärt werden. Doch zeigen die beschriebenen Eigenschaftsveränderungen der Präparate bei der Umsetzung und die Endgruppenbestimmungen, dass ein

¹⁾ J. F. Carson, Am. Soc. 68, 2723 (1946).

Kettenabbau unwahrscheinlich ist. Es darf somit angenommen werden, dass die besonderen Eigenschaften der Polygalakturonsäureamide auf den assoziierenden Einfluss der eingeführten Amidgruppen zurückgeführt werden können.

Experimenteller Teil.

1. Herstellung von Polygalakturonsäure und ihrer Methylester. Je 5,0 g Pektin mit einem Veresterungsgrad von 70% wurden mit 1,0 g Pektin mit einem Veresterungsgrad von 40%¹⁾ vermischt und in 0,7 l dest. Wasser gelöst. Die Lösung wurde zur Bleichung mit 10,0 cm³ 1-n. HCl angesäuert, mit 10,0 cm³ 5-proz. NaClO₂-Lösung versetzt und 12–14 Std. bei 0° stehengelassen. Nun wurde zur Fällung des niederveresterten Pektins die Lösung mit NaOH auf pH 4,7 eingestellt und portionenweise vorsichtig mit CaCl₂ versetzt (bis zu einer Gesamtkonzentration von 0,1-n. CaCl₂ in der Mischung). Nach 2 Std. wurde der gallertige Niederschlag des niederveresterten Ca-Pektinates, der die Trüb- und Schmutzstoffe mitreisst, durch ein engmaschiges Tuch abfiltriert und verworfen. Zur Gewinnung von Polygalakturonsäure-methylester mit einem Veresterungsgrad von 70% wurde die klare Lösung in 2 Vol. Äthanol gefällt, in einem Tuch der Niederschlag abgepresst und zur Entfernung der Asche mit 0,5 l HCl-Äthanol (10 Vol. 70-proz. Äthanol, 1 Vol. konz. HCl) ausgewaschen und mit 70-proz. Äthanol bis zur Cl-Freiheit nachgewaschen. Abschliessend wurde mit Äthanol und Äther nachgewaschen und bei 40° im Vakuum getrocknet. Zur Gewinnung von Polygalakturonsäure-methylester mit einem Veresterungsgrad von 100% wurde das gereinigte Präparat in 400 cm³ Wasser gelöst, über 50 cm³ Kationenaustauscher *Dowex 50* (H-Form) perkoliert und in 2 Vol. Äthanol unter starkem Rühren gefällt. Der voluminöse Niederschlag wurde mit abs. Äthanol entwässert, in abs. Äther fein suspendiert und mit Diazomethan behandelt²⁾. Zur Gewinnung von Polygalakturonsäure wurde die gebleichte und gereinigte Ausgangslösung zur Verseifung aller Estergruppen langsam mit 40 cm³ 1-n. NaOH versetzt und 24 Std. bei 5° stehengelassen. Zur Entfernung der überschüssigen Lauge und aller Aschenbestandteile wurde die Lösung über 1 l Gemischbettaustauscher (1 Vol. *Dowex 50*, 2 Vol. *Dowex 2*) perkoliert und in 2 Vol. Äthanol gefällt. Der Niederschlag wurde mit Äthanol und Äther nachgewaschen und bei 40° getrocknet. Zur Prüfung auf Reinheit wurden die Präparate mit 1-n. HOF bei 100° hydrolysiert und mit Isobuttersäure auf *Whatman*-Papier Nr. 1 chromatographiert. Die Chromatogramme wurden mit Phtalsäure-Anilin-Lösung entwickelt und zeigten praktisch nur Galakturonsäure.

2. Herstellung von Galakturonsäure und ihrer Derivate. Galakturonsäure wurde aus Pektin durch enzymatischen Abbau gewonnen³⁾. Die reine, getrocknete Galakturonsäure wurde in abs. Äther gelöst und durch Behandlung mit Diazomethan zum Galakturonsäure-methylester umgesetzt. Die Umsetzung wurde wie beim Polygalakturonsäure-methylester beschrieben vorgenommen. Die Reaktionslösung wurde eingedampft und der Ester ungereinigt für die Amidierung verwendet. Galakturonsäure-methylester- α -methylglykosid wurde durch Kochen von Galakturonsäure in abs. Methanol-HCl erhalten⁴⁾.

3. Amidierung. Für die heterogene Umsetzung wurden je 5 g der Ausgangspräparate (Mono- und Polygalakturonsäure) im Autoklaven mit 25 cm³ flüssigem Ammoniak versetzt und 24 Std. in N₂ bei 20 Atm. und 16° belassen. Anschliessend wurden die Polygalakturonsäure-Derivate mit 3-proz. HCl-Äthanol, Äthanol und Äther ausgewaschen und bei 40° im Vakuum getrocknet. Die Galakturonsäure-Derivate wurden aus

¹⁾ Die Pektinpräparate wurden in freundlicher Weise von der *Unipektin AG.*, Zürich, zur Verfügung gestellt.

²⁾ *H. Deuel, G. Huber & R. Leuenberger, Helv. 33, 1226 (1950).*

³⁾ *H. S. Isbell & H. L. Frush, J. Res. Nat. Bur. Stand. 32, 77 (1944).*

⁴⁾ *E. F. Jansen & R. Jang, Am. Soc. 68, 1475 (1946).*

Äthanol-Wasser umkristallisiert. Für die homogene Umsetzung wurden 2-proz. Lösungen der Ausgangspräparate in abs. Formamid 30 Min. mit trockenem, gasförmigem Ammoniak behandelt, 5 Std. stehengelassen, in 2 Vol. Äthanol gefällt und wie oben beschrieben ausgewaschen und getrocknet.

4. Charakterisierung der Amide. Die freien Carboxylgruppen wurden in Lösung oder Suspension direkt titriert. Die Estergruppen wurden durch Verseifung mit 0,1-n. NaOH bei 20° ermittelt. Der Stickstoffgehalt wurde nach *Kjeldahl* bestimmt. Veresterungsgrad und Amidierungsgrad wurden wie folgt berechnet:

$$\text{Veresterungsgrad in \%} = y \cdot 100 / (x + y + w)$$

$$\text{Amidierungsgrad in \%} = w \cdot 100 / (x + y + w)$$

x = freie Carboxylgruppen in Milliäq.; y = mit Methanol veresterte Carboxylgruppen in Milliäq.; w = Amidgruppen in Milliäq.

5. Mikroanalysen. S. Tab. 5.

Tabelle 5.

Mikroanalysen (bei den Hochpolymeren auf wasserfreie Substanz bezogen).

	Wasser- gehalt %	C		H		—OCH ₃		N	
		Gef. %	Ber. %	Gef. %	Ber. %	Gef. %	Ber. %	Gef. %	Ber. %
D-Galakturonsäure C ₆ H ₁₀ O ₇ , H ₂ O (212,16), Smp. 159—160°	—	33,95	33,97	5,78	5,70	—	—	—	—
D-Galakturonsäureamid C ₆ H ₁₁ O ₆ N (193,16), Smp. 161°	—	37,25	37,31	5,86	5,74	—	—	7,31	7,25
α-Methyl-D-galakturonosidomethylester C ₈ H ₁₄ O ₇ , H ₂ O (240, 41), Smp. 148°	—	40,35	40,00	6,79	6,71	25,45	25,84	—	—
Polygalakturonsäure (C ₆ H ₈ O ₆) _n	14,26	41,01	40,91	4,98	4,58	0,0	0,0	—	—
Polygalakturonsäure nach Behandlung mit flüssigem Ammoniak (C ₆ H ₈ O ₆) _n . .	16,01	40,80	40,91	4,83	4,58	0,0	0,0	0,0	0,0
Polygalakturonsäure- methylester (C ₇ H ₆ O ₆) _n . .	14,87	44,37	44,21	5,50	5,30	14,07	16,32	—	—
Polygalakturonsäureamid (C ₆ H ₉ O ₅ N) _n	17,13	41,61	41,14	5,51	5,18	0,95	0,0	7,88	8,00

6. Infrarotspektren. Die Spektren wurden mit einem *Baird-Double-Beam-Spektrophotometer* (Nr. 5774—5778) bzw. *Perkin-Elmer-Spektrophotometer* 21 (Nr. 2081) mit Kochsalzoptik bei Zimmertemperatur an den pulverisierten, mit Nujol zu Pasten verriebenen Verbindungen aufgenommen.

7. Viskosität. 0,2-proz. Lösungen (Na-Salze) in 0,05-n. NaOH wurden im *Höppler-Viskosimeter* bei 20,0° gemessen. Die Zähigkeitszahl *Z* bedeutet η_{sp}/c und *c* die Anzahl Milliäq. Uronsäure pro 100 cm³ Lösung.

8. Aldehydendgruppenbestimmung. Je 0,5 g der Präparate wurden in 50 cm³ Wasser gelöst, mit 0,1-n. NaOH neutralisiert, mit 10 cm³ 0,1-n. Jodlösung und anschließend tropfenweise mit 15 cm³ 0,1-n. NaOH versetzt, genau 20 Min. stehengelassen, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Na₂S₂O₃ zurücktitriert.

9. Stabilitätsuntersuchungen. Je 10 cm³ Galakturonsäureamid-Lösung mit einem Gehalt von ca. 0,4 g Substanz wurden bei 40° bzw. 55° mit je 10 cm³ 0,2-n. bzw. 1,0-n. HCl versetzt. Nach verschiedenen Zeiten wurde die Reaktion unterbrochen,

indem die Lösungen über je 5 cm³ *Dowex-50* perkoliert wurden. Dabei wurden die höher konzentrierten Lösungen vor der Perkolatation mit Silbercarbonat partiell neutralisiert und filtriert. Das Harz wurde mit wenig Wasser nachgewaschen und der adsorbierte Ammoniakstickstoff wurde nach Zusatz von 25 cm³ 40-proz. NaOH mit Wasserdampf direkt abdestilliert und titrimetrisch bestimmt. Ferner wurde der Stickstoff im Perkolat nach *Kjeldahl* ermittelt. Je 0,4 g unlösliches Polygalakturonsäureamid mit einem Amidierungsgrad von 95,1% wurden bei 40° mit 20 cm³ 0,5-n. HCl versetzt. Nach verschiedenen Zeiten wurde die Reaktion unterbrochen, indem der unlösliche Rückstand abfiltriert und ausgewaschen wurde. Im Filtrat und im Rückstand wurde der Stickstoff nach *Kjeldahl* ermittelt. Je 0,2 g Polygalakturonsäureamid mit einem Amidierungsgrad von 70,5% wurden unter Neutralisation in 20 cm³ Wasser gelöst und bei 40° mit 10 cm³ 1,5-n. HCl versetzt, wobei das Amid als hochgequollener Niederschlag ausfiel. Nach verschiedenen Zeiten wurde die Reaktion unterbrochen, indem der unlösliche Rückstand abfiltriert und ausgewaschen wurde. Im Rückstand wurde der Stickstoff nach *Kjeldahl* bestimmt.

10. Decarboxylierung. Je 0,2 g Substanz wurden mit 40 cm³ heisser, 20,24-proz. Salzsäure versetzt und in einer Decarboxylierungsapparatur bei 105° decarboxyliert. Die CO₂-Abspaltung wurde während 2,5 Std. kontinuierlich gemessen.

11. Gewinnung und Reissfestigkeit von Fäden. Eine 2-proz. wässrige Lösung von Polygalakturonsäure-methylester mit einem Veresterungsgrad von 70% wurde durch eine Düse in ein Aceton-Fällbad versponnen. Der Faden wurde bei 40° getrocknet und ein Teil wurde anschliessend im Autoklaven mit flüssigem Ammoniak, wie beschrieben, zum Amid umgesetzt. Der amidierte Faden wurde mit HCl-Äthanol und Äthanol ausgewaschen und getrocknet. Die Reissfestigkeit der lufttrockenen Fäden wurde mit einem Garnprüfapparat ermittelt.

Für die Aufnahme der Spektren Nr. 5774—5778 danken wir Herrn Prof. Dr. *Hs. H. Günthard*, Organisch-chemisches Laboratorium der ETH., Zürich, und für die Aufnahme des Spektrums Nr. 2081 Herrn Dr. *E. Ganz*, *CIBA Aktiengesellschaft*, Basel, bestens. Für die Messung der Reissfestigkeiten danken wir den Herren Prof. Dr. *E. Honegger* und dipl. Masch.-Ing. *K. Osterwalder*, Institut für Textilmaschinenbau und Textilindustrie der ETH., Zürich, bestens. Die Mikroanalysen wurden von Herrn *A. Peisker*, Mikroanalytisches Laboratorium, Brugg, ausgeführt.

Zusammenfassung.

Die Methylester von Galakturonsäure und von Polygalakturonsäuren mit verschiedenen Veresterungsgraden werden durch Behandlung mit flüssigem Ammoniak quantitativ in die entsprechenden Amide übergeführt. Bei der Bildung der polymeren Amide konnte kein Abbau der Fadenmolekeln nachgewiesen werden. Die Uronsäuren, ihre Methylester und Amide werden u. a. durch Mikroanalysen und Infrarotspektren charakterisiert. Die polymeren Amide sind durch Säure bedeutend schwerer hydrolysierbar als das monomere Amid. Die polymeren Amide zeichnen sich durch eine geringe Löslichkeit und durch Gelier- und Fadenbildungsvermögen aus. Die Eigenschaften der Amide werden stark durch ihre Fähigkeit zur Bildung inter- und intramolekularer Wasserstoffbrücken beeinflusst.

Agrikulturchemisches Institut
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.