

Carubin und Guaran

Zwei technisch wichtige Galaktomannane

Von Prof. Dr. H. DEUEL*, Dr. J. SOLMS* und Dr. H. NEUKOM**

Carubin und Guaran sind zwei Polysaccharide, deren technische Bedeutung im Wachsen begriffen ist. Beide Verbindungen werden auf einfache Art aus dem Samen alter Kulturpflanzen gewonnen, sind Galaktomannane

nahe verwandter chemischer Konstitution und zeichnen sich durch ähnliche charakteristische Eigenschaften aus.

Vorkommen und Gewinnung

Carubin (Johannisbrotkernmehl, *carob bean gum*, *locust bean gum*) kommt im Endosperm des Samens des

* Agrikulturchemisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich.

** MeyPro AG., Weinfelden.

Johannisbrothaumes, *Ceratonia siliqua* L. (Familie Caesalpiniaceae, Gruppe Leguminosae), vor. Der Johannisbrothbaum ist im Mittelmeergebiet verbreitet und wird auch angebaut¹.

Guaran kommt im Endosperm des Samens der Guarbohne, *Cyamopsis tetragonoloba* (L.) TAUB. oder *Cyamopsis psoralioides* DC. (Familie Papilionaceae, Gruppe Leguminosae), vor. Guar ist eine alte indische Kulturpflanze und wird seit 1944 zur Gewinnung des Guarans in den Vereinigten Staaten in größerem Maße angebaut².

Das Endosperm beider Samen besteht bis zu 88% aus Galaktomannan, das wohl als Nähr- und Speichersubstanz für den Keimling dient³. Für die Gewinnung der Polysaccharide können die Samen zerkleinert und mit heißem Wasser extrahiert werden. Aus den Extrakten lassen sich die Polysaccharide mit Alkohol ausflocken. Die technische Gewinnung erfolgt ohne Extraktion. Die Samenschale und der Keimling werden entfernt, und das Endosperm wird vermahlen⁴. Das Mehl gelangt meistens direkt in den Handel. Die Zusammensetzung von Handelspräparaten ist in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Zusammensetzung von Carubin- und Guaranhandelspräparaten

	Carubin ⁵	Guaran ⁶
	Zusammensetzung in %	
Polysaccharid	83,0	86,5
davon Galaktoseanhydrid	13,3	30,8
Mannoseanhydrid	69,7	55,7
Proteine	6,0	3,7
Asche	2,0	1,1

Konstitution

Carubin setzt sich aus etwa 16–20% D-Galaktose und 80–84% D-Mannose zusammen, Guaran aus etwa 36% D-Galaktose und 64% D-Mannose⁷. In beiden Verbindungen können keine begleitenden Polysaccharide, keine Uronsäuren und sehr wenig Pentosen nachgewiesen werden. Die Konstitution beider Verbindungen wurde vor

allem durch Methylierung⁸ und durch Perjodsäureabbau⁹ abgeklärt. Danach sind in beiden Verbindungen Mannosebausteine in Pyranoseform β -1,4-glykosidisch zu langen Hauptketten miteinander verknüpft, an denen Galaktosebausteine in Pyranoseform einzeln durch α -1,6-glykosidische Bindungen fixiert sind. Es handelt sich also um Fadenmolekeln mit kurzen Seitenästen. Beim Carubin trägt durchschnittlich jeder vierte, beim Guaran jeder zweite Mannosebaustein der Hauptkette eine Galaktoseseitengruppe (Fig. 1)¹⁰. Der Aufbau des Guarans konnte durch Röntgenuntersuchungen bestätigt werden¹¹.

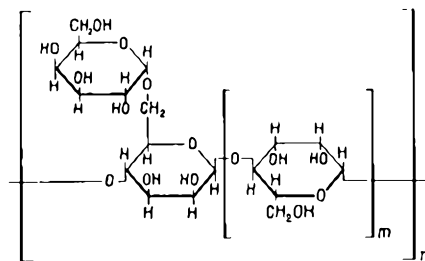


Fig. 1. Formel von Carubin und Guaran (schematisch)

Carubin $m = 3$
Guaran $m = 1$

Das mittlere Molekulargewicht von Carubin wurde mit Hilfe der Ultrazentrifuge zu etwa 310000 bestimmt¹². Das Molekulargewicht des Guarans ist nicht bekannt, es ist aber sicherlich sehr hoch.

Beide Verbindungen zeigen typische, voneinander nicht unterscheidbare Infrarotspektren¹³.

Chemische Umsetzungen

Von Säuren, Alkalien, Oxydationsmitteln und Enzymen können Carubin und Guaran angegriffen und in kürzere Bruchstücke zerlegt werden. Durch Einwirkung zahlreicher Reagenzien können Derivate hergestellt werden.

Gewinnung von Derivaten: Derivate können durch Umsetzungen an den primären und sekundären Hydroxylgruppen des Carubins und Guarans erhalten werden. In den folgenden Tabellen sind die bisher bekannten Derivate zusammengestellt, die durch Umsetzung der primären und sekundären Hydroxylgruppen zusammen

¹ G. TAGLIANI, *Melliand Textilber.* 11, 302, 383, 458 (1930); C. GRIFFITH, *Food Manufact.* 24, 407 (1949).

² J. A. ESSER, *Chemurgic Digest* 6, 229 (1947).

³ E. ANDERSON, *Ind. Eng. Chem.* 41, 2887 (1949).

⁴ J. F. AUDIBERT, *Engl. P.* 241 186 (1925); Société industrielle du Neogum, *Franz. P.* 755 961 (1933), ref. in *Chem. Zbl.* 1934, I, 2361; E. PINEL, *Franz. P.* 817 043 (1937), ref. in *Chem. Abstr.* 32, 1972 (1938); L. A. LANTZ und W. ROMAN, *U.S.P.* 2 326 868 (1943) ref. in *Chem. Abstr.* 38, 604 (1944); C. F. MASON, *Chem. Ind.* 54, 66 (1944); H. KOLB, *Textil-Praxis* 2, 210 (1947); B. W. ROWLAND, *Chemurgic Digest* 4, 369, 371 (1945).

⁵ C. GRIFFITH, *Food* 21, 58 (1952).

⁶ E. HEYNE und R. L. WHISTLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 70, 2249 (1948).

⁷ J. EFFRONT, *C. R. Acad. Franç.* 125, 38, 309 (1897); E. BOURQUELOT und H. HÉRISSEY, *C. R. Acad. Franç.* 129, 228, 391 (1899); E. HEYNE und R. L. WHISTLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 70, 2249 (1948); R. L. WHISTLER, E. HEYNE und J. BACHRACH, *J. Amer. Chem. Soc.* 71, 1476 (1949).

⁸ E. L. HIRST und J. K. N. JONES, *J. Chem. Soc.* 1948, 1278; F. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.* 70, 3249 (1948); J. W. SWANSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 71, 1510 (1949); Z. F. AHMED und R. L. WHISTLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 2524 (1950); C. M. RAFIQUE und F. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 4634 (1950).

⁹ B. W. LEW und R. A. GORTNER, *Arch. Biochem.* 1, 325 (1943); O. A. MOE, S. E. MILLER und M. H. IWEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 69, 2621 (1947); E. L. HIRST und J. K. N. JONES, *J. Chem. Soc.* 1948, 1278; R. L. WHISTLER, T. K. LI und W. DVONCH, *J. Amer. Chem. Soc.* 70, 3144 (1948).

¹⁰ R. L. WHISTLER und C. L. SMART, *Polysaccharide Chemistry*, New York 1953.

¹¹ K. J. PALMER und M. BALLANTYNE, *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 736 (1950).

¹² J. V. KUBAL und N. GRALÉN, *J. Colloid Sci.* 3, 457 (1948).

¹³ S. H. NEWBURGER, J. H. JONES und G. R. CLARK, *Proc. Sci. Sect. Toilet Goods Assoc.* No. 19, 25 (1953).

Tab. 2. Derivate von Carubin und Guaran
Umsetzungen an den primären und sekundären Hydroxylgruppen

Bezeichnung	Eingeführter Rest	Gewinnungsmethode	Literatur
Methyläther	-CH ₃	Dimethylsulfat + Alkali	8
Oxyäthyläther	-CH ₂ CH ₂ OH	Methyljodid + Silberoxyd Äthylenoxyd + Alkali Äthylenchlorhydrin + Alkali Na-Derivat + Äthylenchlorhydrin	14
Oxypropyläther	-CH ₂ CHOHCH ₃	Propylenoxyd + Alkali	14
1-Chlor-2-oxypropyläther	-CH ₂ CHOHCH ₂ Cl	Epichlorhydrin + Alkali	14
Carboxymethyläther . .	-CH ₂ COOH	Monochloressigsäure + Alkali	15
Cyanoäthyläther	-CH ₂ CH ₂ CN	Acrylnitril + Alkali	16
Carboxyäthyläther . . .	-CH ₂ CH ₂ COOH	Verseifung von Cyanoäthyläther	16
Schwefelsäurecester . . .	SO ₃ H	Chlorsulfonsäure	17
Essigsäurecester	-COCH ₃	Essigsäureanhydrid + Pyridin eventuell in Formamid	18
Tosylester	-O ₂ SC ₆ H ₄ CH ₃	p-Toluolsulfonsäurechlorid	19

Tab. 3. Derivate von Carubin und Guaran
Selektive Umsetzungen an den primären Hydroxylgruppen

Bezeichnung	Eingeführter Rest	Gewinnungsmethode	Literatur
Ameisensäurecester . . .	-CHO	Konz. Ameisensäure	17
Jodid	-J	Tosylester + NaJ	19
Thiocyanat	-SCN	Tosylester + KSCN	19

(Tab. 2) sowie durch selektive Umsetzung der primären Hydroxylgruppen (Tab. 3) erhalten wurden.

Vernetzungsreaktionen: Die Fadenmolekeln von Carubin und Guaran können durch bifunktionelle Reagenzien miteinander verknüpft werden. Carubin in Pulverform kann durch Behandlung mit Formaldehyd und Salzsäure als Katalysator zu einem unlöslichen, quellbaren Produkt vernetzt werden. Dabei kommt es sehr wahrscheinlich zur Aushildung von intermolekularen Methylenbrücken zwischen den primären Hydroxyl-

gruppen der Fadenmolekeln. – Verdünnte wässrige Lösungen können mit Epichlorhydrin und Alkali behandelt werden. Es bilden sich elastische, irreversible Hauptvalenzgele, die zerschnitten und getrocknet werden können. Die getrockneten Partikeln können in Wasser wieder zu ihrer ursprünglichen Größe aufquellen¹⁷.

Einwirkung von Alkalien: Gegenüber Alkali sind Carubin und Guaran recht resistent. Erst bei erhöhter Temperatur kann ein Kettenabbau beobachtet werden. Hingegen beeinflußt ein Zusatz von Natronlauge die Viskosität der wässrigen Lösungen bedeutend; dies ist vor allem an Carubinlösungen untersucht worden. Carubinlösungen zeigen bei geringen Zusätzen an Natronlauge (bis 0,5-n) eine Abnahme, bei weiteren Zusätzen eine starke Zunahme der Viskosität, die sogar die Ausgangsviskosität der Lösung stark übertrifft. Eine Koagulation tritt erst bei sehr hohen Alkalikonzentrationen ein (Fig. 2). Die Änderungen der Viskosität sind reversibel und können durch Neutralisation mit Salzsäure rückgängig gemacht werden. Es ist denkbar, daß Alkali die Polarität der Hydroxylgruppen der Fadenmolekeln erhöht und dadurch die intermolekularen Anziehungskräfte verändert.

¹⁴ I. G. Farbenindustrie AG., Engl. P. 498149 (1939), ref. in Chem. Zbl. 1939, I, 4866; I. G. Farbenindustrie AG., Franz. P. 838184 (1939), ref. in Chem. Zbl. 1939, I, 4698; W. ZIESE, F. EBEL und A. SCHNEEVOIGT, U. S. P. 2190179 (1940), ref. in Chem. Abstr. 34, 4189 (1940); K. M. GAYER, E. P. LASURE und D. V. TIERZEN, U. S. P. 2572923 (1951).

¹⁵ O. A. MOE, U. S. P. 2477544 (1949), 2520161 (1950), 2599771 (1952).

¹⁶ O. A. MOE, U. S. P. 2461502 (1949), 2520161 (1950); O. A. MOE, S. E. MILLER und M. I. BUCKLEY, J. Amer. Chem. Soc. 74, 1325 (1952).

¹⁷ Unveröffentlichte Untersuchungen, Agrikulturchemisches Institut der ETH, Zürich.

¹⁸ C. L. SMART und R. L. WHISTLER, J. Polymer Sci. 4, 87 (1949); J. SOLMS, Diss. ETH, Zürich 1951.

¹⁹ J. F. CARSON und W. D. MACLAY, J. Amer. Chem. Soc. 70, 2220 (1948).

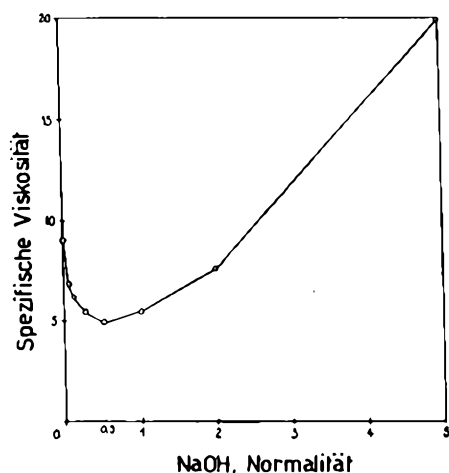


Fig. 2. Einfluß von Natronlauge auf die Viskosität wäßriger Lösungen von Carubin

Carubin-Konzentration 0,5%; Temperatur 20°C.

Die Stabilität der Acetylderivate des Carubins gegenüber Alkali ist eingehender untersucht worden²⁰. Die Acetylderivate haben eine gewisse Ähnlichkeit mit Salepinmannan und Konjakummannan, die beide bereits von Natur aus Acetylgruppen enthalten. Die alkalische Verseifung der Acetylgruppen dieser hochpolymeren Verbindung kann durch eine Konstante für Reaktionen zweiter Ordnung beschrieben werden. Die Verseifung erfolgt sehr rasch, bedeutend rascher als etwa beim acetylierten Natriumpektat. Die Makromolekeln des Carubinacetylestere sind ungeladen. Die Hydroxylanionen können sich daher bedeutend leichter annähern als beim stark negativ aufgeladenen Natriumpektat. Aus dem gleichen Grunde wird die alkalische Verseifung des acetylierten Carubins durch Neutralsalzzusatz eher verlangsamt, während diejenige des acetylierten Natriumpektates stark beschleunigt wird. Der Neutralsalzzusatz bewirkt eine Verminderung des elektrokinetischen Potentials des Natriumpektates (Tab. 4).

Tab. 4. Einfluß von Neutralsalz auf die alkalische Verseifung von acetylierten Polysacchariden

Carubin: 1 Acetylgruppe pro 2,5 Hexosebausteine	
Konzentration pro Liter wäßriger Lösung:	0,010 Äq. Acetylestere 0,031 Äq. NaOH
Na-Pektat: 1 Acetylgruppe pro 0,75 Uronsäurebausteine	
Konzentration pro Liter wäßriger Lösung:	0,013 Äq. Acetylestere 0,040 Äq. NaOH

Reaktionstemperatur 28°C

Zusatz	Carubin	Na-Pektat
	$k_2[\text{Äq.}^{-1} \text{ sec}^{-1}]$	
0	0,342	0,036
0,1-n NaCl	0,270	0,065
0,1-n KCl	0,270	0,063

²⁰ J. SOLMS, Diss. ETH, Zürich 1951; *Chimia* 6, 92 (1952).

Einwirkung von Mineralsäuren: Carubin und Guaran werden in saurer Lösung bei erhöhter Temperatur rasch hydrolysiert. Die 1,4-glykosidischen Bindungen der Hauptkette sind stabiler als die 1,6-glykosidischen Bindungen der Seitenäste. Es können durch Behandlung mit 0,2-n Salzsäure bei 100°C die Galaktoseseitenäste selektiv abgespalten werden²¹. Die Hydrolyse der Glykosidbindungen zwischen den Mannosebausteinen des Guarans ist durch eine Konstante für Reaktionen erster Ordnung beschrieben worden. Aus Partialhydrolysaten des Guarans konnten die Disaccharide 4-(β -D-Mannopyranosyl)- β -D-mannopyranose und 6-(α -D-Galaktopyranosyl)- β -D-mannopyranose isoliert werden²².

Einwirkung von Enzymen: Im Keimling der Samen von *Ceratonia siliqua* und von *Cyamopsis tetragonoloba* sowie in zahlreichen Mikroorganismen finden sich Enzyme, die die glykosidischen Bindungen der beiden Polysaccharide spezifisch hydrolysieren können²³. Dabei dürften in den meisten Fällen die gleichen Enzyme sowohl Carubin als auch Guaran angreifen können.

Carubin wird durch eine Carubinase des Handels («Helisol» der Schweiz. Ferment AG., Basel) bei einem pH von 4,0 sehr rasch abgebaut. Der Angriff der Fadenmolekeln erfolgt statistisch. Die Reaktion kann nicht durch eine Reaktionskonstante erster Ordnung beschrieben werden. Vielmehr nimmt k_1 mit der Zeit ab. Aus den partiell abgebauten Lösungen können durch fraktionierte Fällung Carubinbruchstücke verschiedenen Gehaltes an Mannose und Galaktose isoliert werden. Im Enzympräparat konnten zwei Komponenten nachgewiesen werden. Durch Behandlung mit Natronlauge wurde eine Enzymkomponente, welche die Mannosehauptkette zu spalten vermag, inaktiviert. Durch Einwirkung dieses behandelten Enzymes auf Carubin konnte ein großer Teil der Galaktoseseitengruppen spezifisch abgespalten werden, ohne daß die Mannosehauptkette angegriffen wurde. Die spezifische Abspaltung der Seitengruppen war mit einer Viskositätsverminderung der Lösung verbunden²⁴. Diese Viskositätsverminderung muß auf eine Verknäuelung der Fadenmolekeln zurückgeführt werden. Bekanntlich behindern, wie Untersuchungen an Pektinsäure und Alginsäure gezeigt haben²⁵, Seitengruppen die freie Drehbarkeit der glykosidischen Bindungen der Hauptkette und verhindern eine Verknäuelung der Fadenmolekeln. Bei Abspaltung dieser Seitengruppen wird daher eine Verknäuelung der Fadenmolekeln und eine Abnahme der Viskosität der Lösung eintreten. Auch eine gegenseitige

²¹ B. W. LEW und R. A. GORTNER, *Arch. Biochem.* 1, 325 (1943); F. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.* 70, 3249 (1948).

²² R. L. WHISTLER und D. F. DUNSO, *J. Amer. Chem. Soc.* 73, 4189 (1951).

²³ J. EFFRONT, *C. R. Acad. Franç.* 125, 116 (1897); R. L. WHISTLER, W. H. EOFF und D. M. DOTY, *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 4938 (1950).

²⁴ H. DEUEL, R. LEUENBERGER und G. HUBER, *Helv. Chim. Acta* 33, 942 (1950).

²⁵ H. DEUEL und H. NEUKOM, *J. Polymer Sci.* 4, 759 (1949); H. DEUEL und G. HUBER, *Helv. Chim. Acta* 33, 10 (1950).

Annäherung der Fadenmolekeln wird durch Seitengruppen erschwert.

Aus dem Keimling von *Cyamopsis tetragonoloba* wurde ein Enzympräparat gewonnen, das Guarán bei einem pH von 4,4 bis 5,0 und bei 35°C optimal abbaut. Das Enzympräparat, das aus mehreren Komponenten zu bestehen scheint, vermag Guarán nur bis zu 80% zu hydrolysieren²⁶. Aus Partialhydrolysaten konnten die Oligosaccharide 4-(β -D-Mannopyranosyl)- β -D-mannopyranose, 4-[4-(β -D-Mannopyranosyl)- β -D-mannopyranosyl]- β -D-mannopyranose und 6-(α -D-Galaktopyranosyl)- β -D-mannopyranose isoliert werden²⁷.

Einwirkung von Oxydationsmitteln: Chlordioxyd und Natriumchlorit vermögen Carubin- und Guaránpräparate unter milden Bedingungen ohne wesentlichen Abbau zu bleichen²⁸.

Durch Perjodsäure wurden Carubin und Guarán unter milden Reaktionsbedingungen folgendermaßen angegriffen. Jeder Mannosebaustein der Hauptkette wird unter Verbrauch von einer Molekel Perjodsäure zwischen den C-Atomen 2 und 3 aufgespalten. Jeder Galaktoseseitenast wird unter Verbrauch von zwei Molekeln Perjodsäure zwischen den C-Atomen 2 und 3 sowie 3 und 4 angegriffen, wobei eine Molekel Ameisensäure gebildet wird⁹. – Wird die Oxydation in wäßriger Lösung bei einem pH von 4,5 bis 5,5 unter 10°C vorgenommen, so können bereits kurze Zeit nach Zugabe der Perjodsäure ein starker Anstieg der Viskosität der Lösungen und die Bildung eines festen Geles beobachtet werden. Bei fortgeschrittener Oxydation findet wieder eine Verflüssigung des Gels und ein Rückgang der Viskosität statt. Diese Erscheinung kann als direkter Nachweis für die oftmals postulierte Ausbildung von Komplexen²⁹ zwischen den cis-ständigen Diolgruppen des Polysaccharides und der Perjodsäure gewertet werden. Demnach ist das Perjodation koordinativ vierwertig und bildet, bevor es zu einer Oxydation kommt, mit zwei Diol-Gruppen benachbarter Fadenmolekeln Didiol-Komplexe. Diese führen zu einer gelartigen Vernetzung des Polysaccharides. Nach erfolgter Oxydation zerfallen die Komplexe. Die Bildung von Perjodsäurekomplexen kann auch in Formanid beobachtet werden und führt zu einer sehr raschen und ausgeprägten Gelierung¹⁷.

Eigenschaften

Löslichkeit und Viskosität: Carubin und Guarán sind in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich.

²⁶ R. L. WHISTLER, W. H. EOFF und D. M. DOTY, J. Amer. Chem. Soc. 72 4938 (1950).

²⁷ R. L. WHISTLER und J. Z. STEIN, J. Amer. Chem. Soc. 73, 4187 (1951); R. L. WHISTLER und CH. G. SMITH, J. Amer. Chem. Soc. 74, 3795 (1952).

²⁸ A. J. HAUC, Tappi 32, 410 (1949), ref. in Chem. Abstr. 43, 9442 (1949); J. W. SWANSON, Tappi 33, 77 (1950), ref. in Chem. Abstr. 44, 4249 (1950); A. J. HAUC, Tappi 36, 47, 53, 59, 62 (1953), ref. in Chem. Abstr. 47, 10881, 10882 (1953).

²⁹ R. CRIEGEE, Sitz.-Ber. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg, 69, 25 (1934); P. F. FLEURY, J. E. COURTOIS und A. BIEDER, Bull. Soc. Chim. France 19, 118 (1952).

In Wasser können beide Verbindungen gelöst werden; sie zeigen ein verschiedenes Lösungsverhalten. Carubin ist in kaltem Wasser nicht vollständig löslich, quillt aber sehr stark. Wird die gequollene Dispersion erhitzt, so geht Carubin vollständig in Lösung, und es wird ein starker Anstieg der Viskosität beobachtet. Bei nachfolgender Abkühlung erfolgt ein weiterer Anstieg der Viskosität (Fig. 3). Dieses Verhalten des Carubins ist der Verkleisterung der Stärke in wäßriger Lösung ähnlich. Doch liegt Carubin nicht wie Stärke im pflanzlichen Gewebe in Form von Körnern vor.

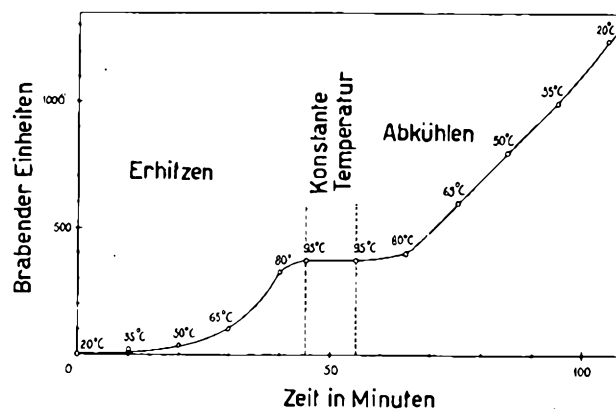


Fig. 3. Viskosität einer einprozentigen wäßrigen Carubindispersion bei verschiedenen Temperaturen, gemessen mit einem Brabender Amylograph

Guarán ist dagegen meistens vollständig in kaltem Wasser löslich; die Lösungen zeigen keine Verkleisterung. Dieser Unterschied im Lösungsverhalten kann auf den verschiedenen Aufbau der beiden Verbindungen zurückgeführt werden. Guarán besitzt zahlreichere Galaktoseseitenäste; diese verhindern eine starke Aggregation der Fadenmolekeln und bedingen die gute Löslichkeit. Carubin besitzt bedeutend weniger Seitengruppen; die Fadenmolekeln besitzen daher ein großes Assoziationsvermögen und sind stärker verknäuel. Carubin ist folglich schlecht wasserlöslich. Verbindungen, die nur aus einer Mannosehauptkette bestehen, zeigen eine noch größere Assoziationstendenz. So ist z. B. deacetyliertes Salepmanan nicht mehr wasserlöslich³⁰.

Die Galaktomannane bleiben in kaltem Wasser stabil gelöst. Einprozentige Lösungen sind bereits außerordentlich hochviskos; fünfprozentige Lösungen sind meistens gelartig fest. Die Lösungen zeigen eine starke Abweichung vom HAGEN-POISEUILLESchen Gesetz. Es muß daher angenommen werden, daß die Molekeln in der Lösung in stark gestrecktem Zustande vorliegen. Auch hier dürften die Seitengruppen den Knäuelungszustand beeinflussen.

Neutralsalze, wie z. B. NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂ und Th(NO₃)₄, haben keinen Einfluß auf die wäßrigen Lösungen von Carubin und Guarán. Es kann höchstens eine geringe Zunahme der Viskosität beobachtet werden.

³⁰ E. HUSEMANN, J. prakt. Chem. 155, 241 (1940).

Die Strömungsdoppelbrechung der wäßrigen Lösungen ist vor allem an Carubinlösungen untersucht worden. Sie zeigen eine ausgeprägte positive Strömungsdoppelbrechung. Mit steigendem Molekulargewicht nehmen die Doppelbrechung und der Orientierungswinkel zu. Mit steigendem Geschwindigkeitsgradienten nimmt die Doppelbrechung zu, während der Orientierungswinkel sich rasch einem Maximum nähert³¹.

Koagulierbarkeit: Carubin und Guarän können aus ihren wäßrigen Lösungen durch Zusatz von organischen Lösungsmitteln oder verschiedenen Elektrolyten geflockt werden. Beide Verbindungen zeigen ein weitgehend gleichartiges Koagulationsverhalten, welches u. a. zu ihrer Identifizierung dienen kann; sie werden durch geringe Mengen an Gerbsäure, Fehlingscher Lösung, Bleiacetat und Phosphorwolframsäure koaguliert³². Da beide Verbindungen keine dissoziationsfähigen Gruppen enthalten, muß angenommen werden, daß es bei einer Koagulation zur Ausbildung von Komplexen kommt. Die cis-ständigen Hydroxylgruppen an den C-Atomen 2 und 3 der Mannosebausteine und an den C-Atomen 3 und 4 der Galaktosebausteine dürften die Ausbildung von Komplexen besonders begünstigen. Es ist bekannt, daß nur Polysaccharide mit cis-Diol-Gruppierungen in alkalischem Milieu Cupri- und Boratkomplexe bilden können. Bei der Ausbildung von Kupferkomplexen wird sich je ein koordinativ vierwertiges Kupferion zwischen zwei Fadenmolekülen lagern und diese unter Ausflockung verknüpfen³³. Ähnlich verhalten sich Berylliumsalze und Osmiumtetroxyd. Bei Zusatz von Borax zu Carubin- und Guaranolösungen kann keine Flockung beobachtet werden; es entstehen vielmehr, je nach Menge des Zusatzes, hochviskose, fadenziehende Pasten oder weiche Gele³⁴. Die Gele können zerschnitten werden und wachsen wieder zusammen. Sie kleben nicht an Glas und zeigen keine Synärese. Das koordinativ vierwertige Boratanion wird hier mit zwei Diolgruppen benachbarter Fadenmoleküle instabile Diol-Komplexe bilden, die die Entstehung eines lockeren dreidimensionalen Gelgerüsts bewirken. Die besonderen Eigenschaften der Gele können dadurch erklärt werden, daß die Haftpunkte nicht fixiert sind, sondern ständig gelöst und neu gebildet werden; es liegt also ein dynamisches Gleichgewicht vor. So kann das Gel auch durch Zugabe niedermolekularer Verbindungen mit Diolkonfiguration, wie z. B. Mannit oder Glycerin, verflüssigt werden, da diese Verbindungen die Boratanionen abfangen³⁵. Es ist angenommen worden, daß es sich bei dieser Reaktion um eine Bildung von Borsäureestern handelt. Die Instabilität der Bindungen deutet aber eher auf reine Komplexverbindungen, wie sie in Fig. 4 schematisch dargestellt sind. Ein ähnlicher Gelierungseffekt kann in Formamid nicht nur mit Borax, sondern auch mit Borsäure, Arsensäure, Antimon- und Wismutoxyd erzielt werden.

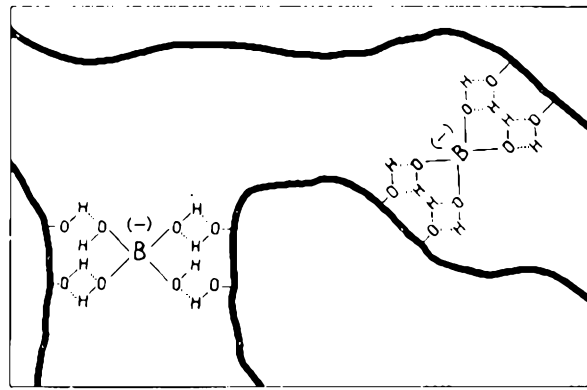


Fig. 4. Verknüpfung von Carubin- und Guarankettenmolekülen durch Borat (schematisch)

Ionenfixierung durch Komplexbindung: Wegen ihres Komplexbildungsvermögens verleihen die cis-ständigen Diol-Gruppen dem vernetzten, unlöslichen Carubin und Guarän die Eigenschaften eines spezifischen Adsorptionsmittels (*chelating resin*). Es besitzt Selektivität für Borat- und Kupferionen¹⁷.

Bildung von Gelen: Carubin- und Guaranolösungen vermögen selbst in hohen Konzentrationen keine eigent-

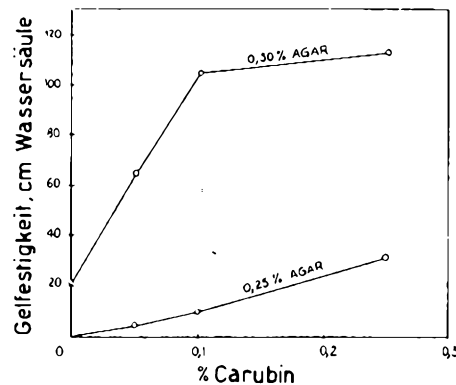


Fig. 5

Einfluß von Carubinzusätzen auf die Gelfestigkeit von Agargelen
Gemessen mit TARR-BAKER-Geltester bei 20°C

lichen schnittfesten Gele zu bilden. Hingegen steigern sie in Mischung mit anderen gelierfähigen Polysacchariden deren Geliervermögen bedeutend³⁶. So haben

³¹ W. PILNIK, Mitt. Lebensmitt. Hyg. 36, 149 (1945); Ber. Schweiz. Bot. Ges. 56, 208 (1946).

³² M. B. JACOBS und L. JAFFE, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 3, 210 (1931); E. F. BRYANT, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 13, 103 (1941); P. E. RAMSTAD und C. A. ANKER, U.S.P. 2508726 (1950); O. WYLER, Mitt. Lebensmitt. Hyg. 41, 46 (1950); G. E. OSBORNE und C. O. LEE, Bull. Nat. Formulary Comm. 19, 4, 12 (1951); H. DEUEL und J. SOLMS, Kolloid Z. 124, 65 (1951); M. A. EWART und R. A. CHAPMAN, Anal. Chem. 24, 1460 (1952).

³³ H. DEUEL und H. NEUKOM, Makromol. Chem. 4, 97 (1949).

³⁴ A. L. WILLIAMS, Analyst 53, 411 (1928); R. HART, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 2, 329 (1930); O. A. MOE, S. E. MILLER und M. H. IWEN, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2621 (1947); J. W. SWANSON, Tappi 33, 77 (1950), ref. in Chem. Abstr. 44, 4249 (1950).

³⁵ H. DEUEL, H. NEUKOM und F. WEBER, Nature 161, 96 (1948); H. DEUEL und H. NEUKOM, Makromol. Chem. 3, 13 (1949).

³⁶ G. L. BAKER, J. W. CARROW und C. W. WOODMANSEE, Food Ind. 21, 617, 711 (1949); G. E. OSBORNE und C. O. LEE, Bull. Nat. Formulary Comm. 19, 4, 12 (1951); S. J. WERRIN, U. S. P. 2502397 (1950); H. DEUEL, G. HUBER und J. SOLMS, Experientia 6, 138 (1950).

Carubin und Guaran einen günstigen Einfluß auf die Festigkeit von Carrageen-KCl-Gelen. Carubinzusätze erhöhen die Festigkeit von Agargelen bedeutend und verbessern auch deren mechanische Eigenschaften. So wird das Agargel durch Zusätze an Carubin fester und weniger brüchig und zeigt eine bedeutend verminderte Synärese (Fig. 5). Salepmanan, das im Gegensatz zu Carubin und Guaran keine Galaktoseseitenäste besitzt, hat nur einen geringen Einfluß auf die Gelierung von Carrageen und Agar. Das Geliervermögen anderer Verbindungen, wie z. B. Pektin oder Gelatine, kann durch Zusatz von Carubin nicht verbessert werden.

Verwendung

Carubin und Guaran werden für technische Zwecke zur Herstellung von Appreturen, zum Schlichten von Textilien, zur Herstellung von Zeugdruckfarben, zum Verleimen von Papier, zum Aufrahmen von Latex usw. verwendet. Verschiedene Derivate werden für die gleichen Verwendungszwecke vorgeschlagen und zeichnen sich u. a. durch eine bessere Kaltquellbarkeit und eine größere Alkalibeständigkeit als die Galaktomannane selbst aus²⁷.

Da beide Verbindungen Suspensionen von Tonmineralien unter Ausbildung stabiler Ton-Polysaccharid-Komplexe zu koagulieren vermögen¹⁷, können sie für technische Zwecke zur Verfestigung von tonhaltigen Suspensionen oder zur Entfernung von tonhaltigen Verunreinigungen verwendet werden³⁸.

Carubin und Guaran finden ferner in der pharmazeutischen und Lebensmittelindustrie als Verdickungsmittel, Emulgator und Geliemittel, oft in Verbindung mit anderen Polysacchariden, Verwendung³⁹.

²⁷ G. Taglianni, J. Soc. Dyers Colourists 45, 344 (1929); Melland Textilber. 19, 438 (1938); E. A. HAUSER und B. DEWEY, Ind. Eng. Chem. 33, 127 (1941); R. HALLER, Schweiz. Chem.-Ztg. 28, 440 (1945); B. W. ROWLAND, Paper Ind. 27, 1398, 1400, 1402, 1404 (1945); H. KOLB, Textil-Praxis 2, 210 (1947); C. L. MANTELL, The Water Soluble Gums, New York 1947; A. J. HAUG, Tappi 32, 410 (1949), ref. in Chem. Abstr. 43, 9442 (1949); J. W. SWANSON, Tappi 33, 451 (1950), ref. in Chem. Abstr. 44, 11095 (1950); H. NEUKOM und G. JUNGHANS, Textil-Rdsch. 8, 30 (1953).

³⁸ G. TCHILLINGARIAN und C. M. BEESON, Petroleum Eng. 24 (4), B45 (1952); G. E. ATWOOD und D. J. BOURNE, Mining Eng. 5, 1099 (1953).

³⁹ R. DEQUEKER, Pharm. Tijdschr. 14, 158 (1936); W. A. KNIGHT und M. M. DOWSETT, Pharm. J. 136, 35 (1936); E. KLAUSNER und K. BERGL, Franz. P. 832 734 (1938), ref. in Chem. Zbl. 1938, II, 4281; R. L. WHISTLER, Chem. Ind. 62, 60 (1948); S. J. WERBIN,

Carubin und sehr wahrscheinlich auch Guaran werden vom tierischen Organismus abgebaut, und sie werden gut vertragen⁴⁰. Während Carubin bereits lange bekannt ist, stellt Guaran ein neu eingeführtes Produkt dar und wird erst seit kurzem, vor allem in den USA⁴¹, gewonnen und verwendet.

Zusammenfassung

Carubin und Guaran sind Polysaccharide, die aus dem Endosperm der Samen von *Ceratonia siliqua* L. bzw. *Cyamopsis tetragonoloba* (L.) TAUB. durch einen Mahlprozeß gewonnen werden. Die Makromoleküle dieser Verbindungen bestehen aus Polymannoschauptketten, die als Seitengruppen einzelne Galaktosebausteine tragen. Das Guaran ist reicher an derartigen Seitengruppen als das Carubin.

In der Literatur sind verschiedene Derivate, Ester und Äther der Galaktomannane beschrieben. Durch Säuren und spezifische Carbohydrasen lassen sich diese Polysaccharide partiell und völlig hydrolysieren. Guaran ist leichter wasserlöslich als Carubin. Beide Verbindungen liefern bereits bei geringer Konzentration hochviskose wäßrige Lösungen. Verdünntes Alkali erhöht die Viskosität der wäßrigen Lösungen stark. Durch Komplexbildung mit Cuprerverbindungen, Borat, Perjodat, Osmiumtetroxyd usw. werden die Galaktomannane aus wäßriger Lösung ausgeflockt oder es kommt zur Gelbildung. Diese Polysaccharide können die mechanischen Eigenschaften von Agar-Agar- und Carrageen-Gelen wesentlich verbessern. Mit Formaldehyd oder Epichlorhydrin vernetzte Galaktomannane wirken als quellbare, selektive Adsorptionsmittel.

Carubin und Guaran und einige ihrer Derivate finden zufolge ihrer besonderen Eigenschaften für zahlreiche technische Zwecke Verwendung.

U. S. P. 2502397 (1950); G. E. OSBORNE und C. O. LEE, Bull. Nat. Formulary Comm. 19, 4, 12 (1951); J. W. STEVENS und D. E. PRITCHETT, U. S. P. 2599519 (1952).

⁴⁰ F. HONCAMP und B. GSCHWENDNER, Landwirtschaft. Jb. 40, 731 (1911); A. BONDI und H. MEYER, J. Agric. Sci. 34, 118 (1944); E. JOUIS, Ann. Agron. 12, 59 (1942); J. C. KRANTZ, C. J. CARR und C. B. FARSON, J. Amer. Dietet. Assoc. 24, 212 (1948), ref. in Chem. Abstr. 42, 7388 (1948); R. BORCHERS und C. W. ACKERSON, J. Nutrition 41, 339 (1950), ref. in Chem. Abstr. 44, 8017 (1950).

⁴¹ Federal Register (daily Ed.) 15 (156), 5231, § 25.2(c)(1), 5232 § 25.3(d) vom 12. August 1950; 16 (33) 1633 § 19.781(2), 1634 § 19.783 (b)(1) vom 16. Februar 1951.