

## O kwasie d-galakturenowym z substancyj pektynowych.\*)

(Komunikat tymczasowy).

Przez prace Suarez'a<sup>1)</sup>, a następnie F. Ehrlich'a<sup>2)</sup> stwierdzone zostało, że w skład związków pektynowych wchodzi kwas d-galakturenowy, który można otrzymać z tych związków przez hydrolizę<sup>3)</sup>. Jednakże przez żadnego z tych badaczy ani kwas galakturenowy, ani jego lakton nie był otrzymany w krystalicznej postaci i własności jego przez to dokładnie poznane być nie mogły.

W obszernych studjach jednego z nas nad związkami pektynowymi, których część pierwsza i druga ogłoszone zostały drukiem przed kilku laty<sup>4)</sup>, zaś części dalsze podane będą w najbliższym czasie, udało się nam otrzymać w czystej postaci krystaliczny związek, który według sposobu otrzymania oraz głównych własności należało uznać za kwas galakturenowy.

Otrzymano go po raz pierwszy wspólnie z p. Teraszkiewiczówną w roku 1924. Oczyszczoną substancję pektynową (t. zw. przez nas „galakturenid”), otrzymaną z miąższu buraczanego, poddano w roztworze wodnym hydrolizującemu działaniu NaOH (przy hydrolizie tej odrywa się alkohol metylowy i kwas octowy<sup>5)</sup>). Otrzymaną przez następne zakwaszenie HCl i strącenie alkoholem substancję, którą nazywamy surowym kwasem pektynowym, poddano hydrolizie kwasowej  $\frac{1}{10}$  norm.  $H_2SO_4$  przez 2—2,5

\*) Gaz. Cukr. 59, 1926 r., str. 921.

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 41, 87 (1917).

<sup>2)</sup> Chem. Ztg. 41, 197 (1917).

<sup>3)</sup> Obecność kwasu heksuronowego w związkach pektynowych została po raz pierwszy stwierdzona przez K. Smoleńskiego, Gazeta Cukrownicza, t. 39, s. 383 i 405 (1912/13), kwas ten na zasadzie teoretycznych rozważań został później przez tegoż autora przyjęty za kwas d-galakturenowy, Gaz. Cukr., 52, 201. 1920.

<sup>4)</sup> Roczniki Chemii, 3, 86—152; Chem. Zentr., 1924, s. 316.

<sup>5)</sup> K. Smoleński, Roczniki Chemii, 4, 72—74; Chem. Zentral., 1924, 4, 2140.

godz. w temp. =  $125^{\circ}$ — $130^{\circ}$ <sup>1)</sup>). Roztwór, otrzymany przez hydrolizę, po usunięciu  $H_2SO_4$  i stężeniu, zadano alkoholem, poczem strącono utworzone przez hydrolizę kwasy organiczne (domniemany kwas galakturonowy) wodorotlenkiem barowym<sup>2)</sup>). Przez rozkład soli barowych kwasem siarkowym otrzymano roztwór wolnych kwasów organicznych, z którego po stężeniu i zadaniu alkoholem aż do mocy ok. 70% miało zamiar powtórnie stracić kwasy organiczne w postaci soli barowej. Roztwór ten pozostawiony sam sobie po pewnym czasie zaczął krystalizować, wydzielając kryształki w postaci cienkich (mikroskopijnych) igieł, gęsto z sobą przeplecionych lub zebranych w postaci gwiazdek. Po otrzymaniu większej ilości tych kryształów zbadano je, przyczem znaleziono: p. t. niewyraźny w granicach  $110^{\circ}$ — $120^{\circ}$ , reakcję z płynem Fehlinga oraz z naftorezorcyną według Tollensa i Neuberga — dodatnie, charakter chemiczny — kwasowy, przy utlenianiu daje kwas śluzowy. Z danych tych wolno było wnioskować, że mamy w ręku krystaliczny kwas galakturonowy (albo jego lakton). Wobec tego przystąpiliśmy w r. 1925, wspólnie z p. Kwiatkowskim, a następnie z p. Bemke, do otrzymania większej ilości substancji, w celu dokładniejszego zbadania jej własności.

W tym czasie zapoznaliśmy się z treścią nowej pracy F. Ehrlicha<sup>3)</sup>, w której opisuje on otrzymany przezeń przez hydrolizę kwasu poligalakturonowego kwas d-galakturonowy,  $C_6H_{10}O_7$ , przyczem podaje dla niego p. t.  $153^{\circ}$ — $154^{\circ}$ . Ponieważ p. t. naszej substancji (po przekrystalizowaniu) wynosił  $118^{\circ}$ — $120^{\circ}$ , przyczem już od temperatury  $105^{\circ}$  substancja stopniowo mięknie, nie ośmieliliśmy się podać zaraz rezultatów naszej pracy bez dokładnego sprawdzenia i przekonania się, który z nas (K. S. czy Ehrlich) miał rzeczywiście w ręku czysty kwas galakturonowy.

Dalsza praca, wykonana wspólnie z p. Kwiatkowskim, wyjaśniła sprawę w tym sensie, że podczas, kiedy my (przez powolną krystalizację z 70—80%  $C_2H_5OH$ ) otrzymujemy wodzian kwasu d-galakturonowego,  $C_6H_{10}O_7 \cdot H_2O = C_6H_{12}O_8$ , o p. t.  $118^{\circ}$ — $120^{\circ}$  — Ehrlich miał w ręku kwas bezwodny,  $C_6H_{10}O_7$ .

Wielokrotnie przekrystalizowany wodzian kwasu galakturonowego wykazał następujące własności:

Krystalizuje z 70%—80%  $C_2H_5OH$  w postaci skupień drobnych cienkich igiełek, mało rozpuszczalnych w zimnym alkoholu, lepiej we wrzący, prawie nierozpuszczalnych w eterze.

Punkt topliwości waha się w granicach  $116^{\circ}$ — $120^{\circ}$ , zależnie od szybkości ogrzewania; substancja zaczyna mięknąć (ulegać częściowemu stopieniu) już poczynając od  $100^{\circ}$  (a przy długim ogrzewaniu nawet od  $90^{\circ}$ ), a wyraźnie w  $105^{\circ}$ — $110^{\circ}$  około p. t. zachodzi rozkład substancji. Związany z pociemnieniem.

<sup>1)</sup> W dalszym ciągu badań stosujemy 3 godz. ogrzewanie w  $130$ — $135^{\circ}$ . Przez 2 godz. ogrzewanie nie cały kwas pektynowy ulega hydrolizie do końca i obok kwasu galakturonowego otrzymuje się pewną ilość kwasów bardziej złożonych (poligalakturonowych), które można oddzielić przez strącenie stężonym alkoholem. Z mieszaniny tych kwasów udało się otrzymać w postaci soli wapniowej kwas, który według danych analitycznych (zdolność redukująca, kwas śluzowy etc.) można uważać za kwas dwugalakturnowy.

<sup>2)</sup> Stosujemy też z dobrym skutkiem strącanie kwasu galakturonowego zasadowym octanem ołowiu.

<sup>3)</sup> Chem. Zentralbl., 1924, 4, 2797 (17/XII.—1924).

Woda „krystalizacyjna” nie wydziela się przy staniu w eksykatorze, ani przy suszeniu w temp. poniżej 80°; w 90°—95° substancja traci wodę i jednocześnie zaczyna mięknać, po 1 godz. suszenia strata na wadze wynosi 9,5%, teoretycznie zaś jednej cząsteczce H<sub>2</sub>O odpowiada 8,5%. Przy dalszym suszeniu w temp. 100°—102° substancja mięknie dalej, ciemnieje, traci dalej na wadze, po 1 godz. strata wynosi 10% (2H<sub>2</sub>O?).

Skład elementarny.

	Obliczono	Znaleziono
	dla C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub> · H <sub>2</sub> O	
C	33,95%	33,92; 33,82
H	5,70	6,02; 6,00

Kwasowość. Na 100 gr. substancji w  $\text{cm}_3 \frac{n}{1}$  Na OH:

obliczono — 471  $\text{cm}^3$   
znaleziono — 452  $\text{cm}^3$

Zdolność redukcyjna: 81,4 mg substancji dało 106,5 mg Cu, co odpowiada 60,3 mg galaktozy, skąd galaktozy 74,1%, czyli w przeliczeniu 87,4% C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> · H<sub>2</sub>O. Stąd wniosek, że zdolność redukcyjna kwasu galakturonowego jest mniejsza niż galaktozy, w stosunku około 0,85 : 1,00.

Kwas śluzowy: przy utlenianiu kwasem azotowym (według metody Haara) 106 mg substancji dało 47,3 mg kwasu śluzowego, co odpowiada 89 mg galaktozy, czyli w przeliczeniu 105 mg C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> · H<sub>2</sub>O.

Skrećalność właściwa.  $[\alpha]_D^{20} = +49,4$  dla  $c = 1,85 \text{ gr}/100 \text{ cm}^3$  dla C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> · H<sub>2</sub>O, skąd w przeliczeniu dla C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>  $[\alpha]_D = +54^0$ .

Reakcje jakościowe. Oprócz wymienionych wyżej (z pł. Fehling'a, Tollens'a i Neuberg'a): w wodnym roztworze z zasadowym octanem ołowiu — obfity biały osad; z Ba (OH)<sub>2</sub> i Ca (OH)<sub>2</sub> w rozcieńczonym roztworze osad dopiero po dodaniu alkoholu.

Dane te pozwalają z całą pewnością stwierdzić, że otrzymana przez nas krystaliczna substancja jest wodzianem kwasu d-galakturonowego, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> · H<sub>2</sub>O = C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>, oraz wypowiedzieć przypuszczenie, że podobnie, jak cukry proste mogą istnieć w postaci wodzianu i bezwodnika, np. C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> i C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> · H<sub>2</sub>O, podobnie i kwasy heksuronowe istnieć mogą bądź w postaci wodzianu C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> · H<sub>2</sub>O, bądź w postaci kwasu bezwodnego C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>. Wolno też dalej przez analogję z cukrami prostymi przypuszczać, że wodziany tych kwasów zawierają wodę, nie jako krystalizacyjną, lecz jako konstytucyjną, przyłączoną do grupy  $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{—H} \end{smallmatrix}$ , i wodzianowi kwasu heksuronowego przypisać wzór:



W związku z tworzeniem się wodzianu z bezwodnego kwasu stoi zapewne zauważona przez Ehrlich'a mutarotacja wodnego roztworu kwasu: znaleziona przez niego ostateczna  $[\alpha]_D^{20} = +54$  zgadza się ze znalezioną przez nas dla C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> w wodzianie.

W przesączu od strącania soli barowej kwasu galakturonowego z produktu hydrolizy surowego kwasu pektynowego stwierdziliśmy wspólnie z p. Teraszkiewiczówną i p. Kwiatkowskim obecność znacznych ilości d-galaktozy przez otrzymanie odpowiednich hydrazonów

o właściwych p. t., a więc:  $\alpha$  — metylofenylohydrazonu, o — tolylohydrazonu i  $\alpha$  — benzylofenylohydrazonu.

Przez notatkę niniejszą chcemy sobie zastrzec prawo do dalszych badań nad kwasem d-galakturonowym, narówni z F. Ehrlichem, który pierwszy podał do druku rezultaty swoich badań.

Zakład Technologji Węglowodanów Politechniki Warszawskiej.

Czerwiec, 1926 r.

---

### STRESZCZENIE.

Autorowie opisują wyniki badań nad otrzymaniem wodzianu kwasu d-galakturonowego  $C_6H_{10}O_7 \cdot H_2O = C_6H_{12}O_8$  z substancyj pektynowych.

---

Prof. K. SMOLEŃSKI et W. WŁOSTOWSKA.

### **Sur l'acide d—galacturonique dans les pectines.**

*(Communication provisoire).*

#### *Résumé.*

*Les auteurs décrivent les résultats de leurs recherches sur le hydrate de l'acide d—galacturonique  $C_6H_{10}O_7 \cdot H_2O = C_6H_{12}O_8$  qu'ils réussirent extraire des substances pectiques.*

---

