

Kazimierz Smoleński i Wanda Włostowska.

## O kwasie *d*-galakturonowym z substancji pektynowych<sup>\*)</sup>.

Sur l'acide *d*-galacturonique obtenu des substances pectiniques.

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*-galakturonowy, który można otrzymać z tych związków przez hydrolizę<sup>3)</sup>. Jednakże przez żadnego z tych badaczy ani kwas galakturonowy, 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 galakturonowy.

Otrzymano go po raz pierwszy wspólnie z p. Teraszkiewiczówną w r. 1924. Oczyszczoną substancję pektynową (t. zw. przez nas „galakturonid“) 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 zakwa-

---

\*) Porównaj: Komunikat tymczasowy, Gazeta Cukrownicza, 1926, wrzesień.

<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, 39, 383 i 405 (1912/13). Kwas ten na zasadzie teoretycznych rozważań został później przez tegoż autora przyjęty za kwas *d*-galakturonowy, Gaz. Cukr., 52, 201, 1920.

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

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

szenie HCl i strącenie alkoholem substancję, którą nazywamy *surowym kwasem pektynowym*, poddano hydrolizie kwasowej  $\frac{1}{10}$  norm.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  przez 2 — 2,5 godz. w  $t = 125^\circ - 130^\circ$ <sup>1)</sup>. Roztwór, otrzymany przez hydrolizę, po usunięciu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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% miano zamiar powtórnie strącić kwasy organiczne w postaci soli barowej. Roztwór ten pozostawiony sam sobie po pewnym czasie zaczął krystalizować, wydzielając kryształy 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  $110^\circ - 120^\circ$ ; reakcje z płynem Fehlinga oraz z naftorezorcyną według Tollensa i Neuberg'a — 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. Behnke, do otrzymania większej ilości substancji, w celu dokładniejszego zbadania jej własności.

W tym czasie zapoznaliśmy się z treścią nowej pracy F. Ehrlich'a<sup>3)</sup>, w której opisuje on otrzymany przezeń przez hydrolizę kwasu poligalakturonowego kwas *d*-galakturonowy  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$ , 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 przez nas wspólnie z p. Kwiatkowskim wyjaśniła sprawę w tym sensie, że podczas, kiedy my (przez powolną krystalizację z 70% — 80%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) otrzymujemy *wodzian kwasu d-ga-*

<sup>1)</sup> W dalszym ciągu badań stosujemy 3 godz. ogrzewanie w  $t = 130^\circ - 135^\circ$ . Przez 2 godz. ogrzewania w  $125 - 130^\circ$  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 redukcyjna, kwas śluzowy etc.) można uważać za *kwas dwugalakturonowy*.

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

<sup>3)</sup> Chemisch. Centralbl. 1924, 4, 2797 (17/XII - 1924).



lakturonowego  $C_6H_{10}O_7 \cdot H_2O = C_6H_{12}O_8$ , 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  $70-80\%$ -go  $C_2H_5OH$  w postaci skupień drobnych cienkich igiełek, mało rozpuszczalnych w zimnym alkoholu, lepiej we wrzącym, prawie nierozpuszczalnych w eterze.

Punkt topliwości waha się w granicach  $116^\circ - 120^\circ$  zależnie od szybkości ogrzewania; substancja zaczyna mięknąć (ulega 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.

Woda „krystalizacyjna” nie wydziela się przy staniu w eksykatorze ani przy suszeniu w temp. poniżej  $80^\circ$ ; w  $90^\circ$  — substancja traci wodę i jednocześnie zaczyna mięknąć, po 1 godz. suszenia — strata na wadze wynosi  $9,5\%$ , teoretycznie zaś jednej cząsteczce  $H_2O$  odpowiada  $8,5\%$ . Przy dalszym suszeniu w temp.  $100^\circ - 102^\circ$  substancja mięknie dalej, ciemnieje i traci dalej na wadze, po 1 godz. strata wynosi  $19\%$  ( $2H_2O$ ?).

*Skład elementarny:*

	Obliczono	Znaleziono
dla $C_6H_{10}O_7 \cdot H_2O$		
C . .	$33,95\%$ ;	33,92 ; 33,82
H . .	5,70 ;	6,02 ; 6,00

*Kwasowość.* Na 100 gr. substancji w  $cm^3 \frac{n}{1} NaOH$ :

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  $87,4\%$   $C_6H_{10}O_7 \cdot H_2O$ . Stąd wniosek, że zdolność redukcyjna kwasu galakturonowego jest mniejsza niż galaktozy, w stosunku ok. 0,85 : 1,00.

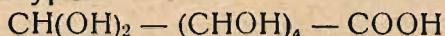
*Kwas śluzowy* przy utlenianiu kwasem azotowym (według metody Haar'a). 106 mg. substancji dało 47,3 mg. kwasu śluzowego, co odpowiada 89 mg. galaktozy czyli w przeliczeniu 105 mg.  $C_6H_{10}O_7 \cdot H_2O$ .

*Skręcalność właściwa*  $[\alpha]_D^{20} = +49^\circ,4$  dla  $c = 1,85 \text{ gr./100 cm}^3$  dla  $C_6H_{10}O_7 \cdot H_2O$  skąd w przeliczeniu dla  $C_6H_{10}O_7$   $[\alpha]_D = +54^\circ,0$ .

*Reakcje jakościowe.* Oprócz wymienionych wyżej (z pł. Fehling'a, Tollens'a i Neuberga): w wodnym roztworze z zasadowym octanem ołowiu — obfity biały osad; z  $Ba(OH)_2$  i  $Ca(OH)_2$  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,  $C_6H_{10}O_7 \cdot H_2O = C_6H_{12}O_8$ , oraz wypowiedzieć przypuszczenie, że podobnie jak cukry proste mogą istnieć w postaci wodzianu i bezwodnika, np.  $C_6H_{12}O_6$  i  $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ , podobnie i kwasy heksuronowe istnieć mogą bądź w postaci wodzianu,  $C_6H_{10}O_7 \cdot H_2O$  bądź w postaci kwasu bezwodnego,  $C_6H_{10}O_7$ . Wolno też dalej przez analogję z cukrami prostymi przypusz-

czać, że wodziany tych kwasów zawierają wodę nie jako krystalizacyjną, lecz jako konstytucyjną, przyłączoną do grupy  $\text{C}=\text{O}$ , 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  $[\alpha]_D^{20} = +54^\circ$  zgadza się ze znalezioną przez nas dla  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$  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 mianowicie:  $\alpha$ -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 é s u m é.

Les auteurs anoncent qu'ils ont reussi d'obtenir en provenant des substances pectiques l'acide *d*-galacturonique, contenant une molécule d'eau  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7\text{H}_2\text{O}$ .

