

KAZIMIERZ SMOLEŃSKI i MARJAN CICHOCKI.

O kwasie *d*-galakturonowym i produktach jego metylowania.

(Badania nad związkami pektynowymi. X).

Sur l'acide *d*-galacturonique et les produits de sa méthylation.

(Otrzymano 1.VIII.1932).

Przez prace Suarez¹⁾, a następnie F. Ehrlicha²⁾ stwierdzone zostało, że w skład związków pektynowych wchodzi kwas *d*-galakturonowy, który można otrzymać z tych związków przez hydrolizę³⁾. Kwas ten został otrzymany w czystej postaci krystalicznej prawie jednocześnie przez F. Ehrlicha z jednej strony⁴⁾ i niezależnie od niego przez K. Smoleńskiego i W. Włostowską⁵⁾ — z drugiej, przyczem pierwszy z wymienionych badaczy otrzymał bezwodny kwas galakturonowy, drudzy zaś — jego krystaliczny wodzien, $C_6H_{10}O_7 \cdot H_2O$.

Rozpoczynając w 1928 r. badania, opisane w pracy niniejszej, mieliśmy zamiar opracować szczegółowo własności kwasu galakturonowego. Pracę tę jednak przerwaliśmy, gdyż w r. 1929 ukazała się nowa praca F. Ehrlicha i F. Schuberta⁶⁾, w której szczegółowo zostały opisane niektóre własności kwasu galakturonowego. Skierowaliśmy wtedy pracę swą w kierunku otrzymania metylowych pochodnych kwasu galakturonowego.

¹⁾ Chem. Ztg. 41, 87 (1917).

²⁾ Chem. Ztg. 41, 197 (1917).

³⁾ Obecność kwasu heksuronowego w związkach pektynowych została po raz pierwszy stwierdzona przez K. Smoleńskiego, Gaz. Cukr. 39, 383 i 405 (1912/13).

⁴⁾ Deutsche Zuckerindustrie, 49, 10 46 (1924) i Biochem. Z. 168, 263 (1926).

⁵⁾ Roczniki Chem. 6, 743 (1926) i 7, 636 (1927).

⁶⁾ B. 62, 1974 (1929).

1. Kwas d-galakturonowy.

Podajemy tu tylko pewne uzupełnienia opisanych dawniej przez nas i przez F. Ehrlicha własności kwasu galakturonowego. Kwas ten otrzymujemy przez hydrolizę kwasową kwasu poligalakturonowego.

Otrzymano kwas galakturonowy znów jako wodzian $C_6H_{10}O_7 \cdot H_2O$, pięknie krystalizujący z alkoholu w długich cienkich igłach. Przy ogrzewaniu w kapilarze substancja mięknie całkowicie w $109-110^\circ$, następnie zmienia barwę, przechodzącą kolejno od różowej do lekko brązowej i w temperaturze 158° topi się po raz drugi, poczem ulega rozkładowi.

W acetonie substancja nie rozpuszcza się; z roztworów wodnych aceton strąca biały osad.

Dokładne oznaczenia skręcalności dały, dla $c = 1,987$ g/100 cm^3 :

Czas wykonania pomiaru. $[\alpha]_D^{20}$: dla wodzianu; dla bezwodn. kwasu.

| | | |
|---------------------------|-----------|----------|
| w 5 min. po rozpuszczeniu | + 77,93°; | + 85,1° |
| " 36 " " " | + 58,07°; | + 63,5° |
| " 2 godz. " " | + 53,72°; | + 58,7° |
| " 3 $\frac{1}{2}$ " " " | + 52,24°; | + 57,1° |
| " 24 " " " | + 52,24°; | + 57,1°. |

Dane tych oznaczeń dobrze układają się w wykres, dający pojęcie o szybkości mutarotacji.

Liczba kwasowa na 100 g substancji wyniosła 458 cm^3 n NaOH, podczas kiedy obliczona teoretycznie stanowi 471 cm^3 . Dawniej znajdowaliśmy również liczbę kwasową zawsze nieco mniejszą od teoretycznej, np. 452, 457 cm^3 . Wolno z tego wnioskować, iż część kwasu galakturonowego występuje w roztworze w postaci laktonu¹⁾.

Zdolność redukcyjna oznaczona została ściśle według metody Bertranda i Thomasa, dla kilku różnych odważek kwasu galakturonowego. Znaną ilość Cu przeliczano na galaktozę według tablicy Bertranda²⁾.

| Kwas galakturonowy, jako $C_6H_{10}O_7$ | Cu mg | Galaktozy mg | Stosunek: galakt. do kw. galaktur. % |
|--|----------|-----------------|---|
| 22,87 | 42,58 | 22,54 | 98,5 |
| 45,75 | 87,26 | 47,74 | 104,3 |
| 68,62 | 123,80 | 69,30 | 101,0 |
| 88,94 | 159,88 | 91,42 | 102,8 |
| 91,96 | 164,07 | 94,04 | 102,2 |

Przeciętnie biorąc, zdolność redukcyjna kwasu galakturonowego wynosi 101,8% zdolności redukcyjnej galaktozy, czyli zdolności redukcyjne

¹⁾ Podobne wyniki znajdowała W. Włostowska dla kwasu poligalakturonowego. Roczniki Chem. 10, 342 (1930).

²⁾ Guide pour les manipulations de Chimie Biologique, str. 85 (1919), tabl. str. 94,

kwasu galakturonowego i galaktozy są prawie takie same. W dawniejszych badaniach Smoleńskiego i Włostowskiej znajdowano, iż zdolność redukcyjna kwasu galakturonowego wynosi tylko 80—85% zdolności redukcyjnej galaktozy.

Ilość kwasu śluzowego, otrzymywanego przy utlenianiu rozcieńczonym kwasem azotowym, ze ściśłem zachowaniem przepisu Van der Haara, wyniosła:

| Kwasu galaktur. $C_6H_{10}O_7$ mg. | Kwasu śluzow. mg. | Galaktozy z tablic mg. | Stosunek: kwas. galaktur. do galaktozy % |
|--|----------------------|------------------------------|--|
| 92,87 | 35,8 | 72,60 | { 129% |
| 92,14 | 34,2 | 70,30 | |
| 137,71 | 78,8 | 126,40 | { 110% |
| 136,32 | 77,2 | 124,64 | |

Oznaczenie ilości furfurołu, powstającego z kwasu galakturonowego przy gotowaniu z 12% HCl według metody Tollensa. W dawniejszych analizach przyjmowaliśmy, iż 1 cz. furfurolofloroglucydu odpowiada 3 cz. bezwodnika kwasu galakturonowego ($C_6H_8O_6$), taki bowiem stosunek ustalił Tollens dla kwasu glukuronowego.

Dla kwasu galakturonowego znaleźliśmy teraz:

| Ilość kw. galakturon. $C_6H_{10}O_7$ mg | Ilość bezw. kw. galaktur. $C_6H_8O_6$ mg | Floroglu- cydu mg | Spółczyn. dla kw. galakt. $C_6H_{10}O_7$ | Spółczyn. dla bezwodn. kw. galakt. $C_6H_8O_6$ |
|--|---|-------------------------|---|---|
| 189,9 | 161,2 | 71,1 | 2,19 | 2,57 |
| 183,5 | 166,4 | 71,8 | 2,31 | 2,58 |
| 230,2 | 208,9 | 90,0 | 2,32 | 2,59 |
| Średnio | | | 2,31 | 2,58 |

Oznaczenie temperatury, przy której kwas galakturonowy zaczyna redukować płyn Fehlinga. Pierwsze ślady Cu_2O zauważono w 66°, intensywna zaś redukcja zachodziła w $t = 74 - 75^\circ$; dla galaktozy znaleziono intensywną redukcję w ok. 70°.

Sól barowa kwasu galakturonowego, otrzymana z ługów pokrystalicznych od krystalizacji wodzianu kwasu poligalakturonowego, przez zobojętnienie $Ba(OH)_2$ i strącenie alkoholem, dała $[\alpha]_D^{20}$ (przy $c = 0,5036$ g/100 cm^3) = +89,3°. Ehrlich podaje dla otrzymanej przez niego soli barowej $[\alpha]_D^{20} = +32,6$ dla $c = 1,542$ g/100 cm^3 .

$$(\text{CH}_3\text{O}) \cdot \text{CH} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}(\text{OH}) \text{CH} \cdot \text{COOH}.$$

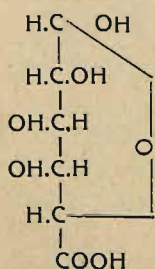
Liczba estrowa: Znaleziono 450,1 cm^3 n NaOH. Obliczono j. w. 450,4 cm^3 n NaOH.

Skრეალność właściwa: dla $c = 3,51 \text{ g/100 cm}^3$ $[\alpha]_D^{20} = -36,92^\circ$.

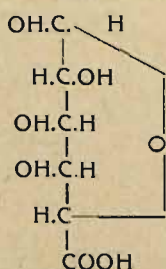
Na zasadzie oznaczeń analitycznych preparat β , podobnie jak preparat α , jest estrem metylowym metylo- d -galakturonidu, różniącym się od preparatu α skręcalnością właściwą, która dla preparatu α jest silnie prawoskrętna ($+124,9^\circ$), zaś dla preparatu β — lewoskrętna ($-36,9^\circ$). Nie ulega kwestji, że mamy tu do czynienia z przestrzenną izomeryzacją. Podobnie jak dla cukrów prostych, otrzymujemy przy alkilowaniu kwasów heksuronowych dwa izomery przestrzenne, różniące się położeniem grup $-\text{H}$ i $-\text{O} \cdot \text{CH}_3$ przy aldehydowym węglu. Podobnie jak dwa izomeryczne alkiloglukozydy odpowiadają dwóm odmianom cukru prostego, zwanym odmianami α i β , a zależnym od przestrzennego położenia grup $-\text{OH}$ i $-\text{H}$ przy węglu aldehydowym, dwa izomeryczne alkilogalakturonidy odpowiadają dwóm odmianom kwasu galakturonowego, które można też nazywać odmianami α i β . Z tych dwóch odmian kwasu galakturonowego lepiej poznana jest odmiana o wysokiej prawej skręcalności; w tej odmianie, (którą zgodnie z F. Ehrlichem, nazywamy odmianą α), występuje kwas galakturonowy w postaci badanego przez nas krystalicznego wodoru. Jego skręcalność wynosi $[\alpha]_D^{20}$ powyżej 100° ; jest to skręcalność wodoru zaraz po rozpuszczeniu. Przy staniu roztworu odmiana α przechodzi stopniowo w odmianę β , która posiada najwidoczniej albo niską prawą skręcalność albo nawet lewą skręcalność, w miarę więc tworzenia się odmiany β wysoka pierwotna prawa skręcalność stopniowo spada, dochodząc wreszcie, po ustaleniu się równowagi między odmianą α i odmianą β , do $[\alpha]_D = \text{ok. } 57,0^\circ$.

Z otrzymanych dwóch izomerów estru metylowego metylo- d -galakturonidu, odmiana krystaliczna o wysokiej prawej skręcalności odpowiada najwidoczniej silnie prawoskrętniej odmianie α kwasu galakturonowego. Druga lewoskrętna odmiana estru metylo- d -galakturonidu (która zresztą nie została zapewne otrzymana w postaci zupełnie czystej, t. j. całkiem wolnej od izomeru α) jest odmianą β , odpowiadającą kwasowi β - d -galakturonowemu.

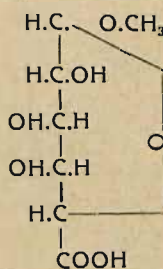
Opisane zależności ilustrują następujące wzory:



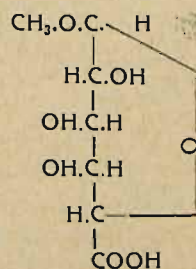
Kwas α - d -galakturonowy.



Kwas β - d -galakturonowy.



α -metylo- d -galakturonid.



β -metylo- d -galakturonid.

Metylo-d-galakturonid, otrzymany z preparatu β , wykazał następujące własności: dobrze rozpuszcza się w wodzie, alkoholu i acetonie.

Analiza:

Znaleziono C 39,78; H 5,90. Liczba kwasowa 468,9 cm³ n NaOH.

Obliczono dla C₆H₉O₇.CH₃: C 40,38; H 5,77. Liczba kwasowa 480,8 n NaOH.

Skręcalność, dla $c = 1,872$ g/100 cm³ $[\alpha]_D^{20} = -32,3^\circ$.

Ten metylo-galakturonid różni się od wyżej opisanego, otrzymanego z preparatu α , tylko skręcalnością. Opisany wyżej silnie prawoskrętny metylo-galakturonid należy uważać za odmianę α ; zaś lewoskrętny — za odmianę β , która jest prawdopodobnie niezupełnie jeszcze czysta.

Sól barowa metylo-*d*-galakturonidu, otrzymana z preparatu β , wykazała następujące własności. Rozpuszcza się dobrze w wodzie; alkohol i aceton strącają ją z wodnego roztworu.

Analiza:

Znaleziono: C 29,60; H 4,48; Ba 25,3%; CH₃OH 11,94.

Obliczono dla (C₆H₈O₇.CH₃)₂Ba: C 30,49, H 3,99, Ba 24,92, CH₃OH 11,62%.

Skręcalność właściwa: dla $c = 1,611$ g/100 cm³ $[\alpha]_D^{20} = -38,6^\circ$.

Streszczenie.

Przez metylowanie wodzianu kwasu *d*-galakturonowego według metody Fischera otrzymano mieszaninę estrów metylowych α i β -metylo-*d*-galakturonidów, z których izomer α o wysokiej prawej skręcalności otrzymano w czystym stanie w pięknie krystalicznej postaci.

Zakład Technologji Węglowodanów
Politechniki Warszawskiej.

Résumé.

Par la méthylation de l'acide *d*-galacturonique hydraté, d'après la méthode de Fischer, on a obtenu un mélange des éthers méthyliques des acides α et β -méthyl-*d*-galacturoniques. L'isomère α , caractérisé par la haute activité optique (droite) a été obtenu à l'état pur, sous la forme de beaux cristaux.
