

Kazimierz Smoleński

## Kwas octowy, jako produkt hydrolizy substancji pektynowej.

(Notatka tymczasowa).

W badaniach naszych nad związkami pektynowymi<sup>1)</sup> zwróciliśmy uwagę na wydzielanie się dosyć znacznych ilości lotnych kwasów organicznych przy zagęszczaniu roztworów substancji pektynowej. Zwróciliśmy również uwagę przy oznaczaniu  $\text{CH}_3\text{OH}$  w substancji pektynowej, że pierwszy destylat wymaga do zobojętnienia dosyć znacznych ilości ługu, co wskazywało znów na obecność kwasów lotnych.

Doświadczenia, wykonane w celu ilościowego oznaczenia kwasów lotnych, tworzących się przy hydrolizie substancji pektynowej, wspólnie z p. Rajcherem oraz pp.: Włostowską i Swiderkową, dały następujące rezultaty:

Tworzenie się kwasów lotnych zachodzi szczególnie łatwo, bo nawet na zimno, przy użyciu niewielkiego nadmiaru ługu, zarówno z oczyszczonej substancji pektynowej (t. zw. galakturonidu) jak z wysłdków. Ilość kwasów lotnych wynosi ok.  $190 \text{ cm}^3 \frac{n}{1} \text{ NaOH}$  na 100 gr. czystego galakturonidu, a ok.  $60 \text{ cm}^3 \frac{n}{1} \text{ NaOH}$  na 100 gr. wysłdków, i odpowiada dosyć ściśle połowie tej ilości ługu, jaka zużyta zostaje na zmydlenie grup estrowych. Ponieważ przypuszczamy<sup>2)</sup> istnienie dwóch grup estrowych na jeden element cząsteczki galakturonidu, tworzy się więc jedna cząsteczka kwasu lotnego na jeden taki element.

1) Roczniki chemji, T. III., str. 86.

2) Roczniki chemji, l. cit.

Przy działaniu rozcieńczonego kwasu mineralnego na galakturonid lub wysłodki tworzą się również kwasy lotne, ale znacznie wolniej, jeżeli stężenie kwasu, nie jest zbyt znaczne.

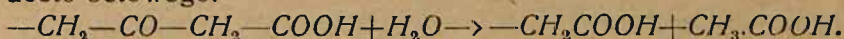
Z zagęszczonego roztworu soli sodowych lotnych kwasów udało nam się przez strącenie azotanem srebra i przekrystalizowanie surowej soli otrzymać *octan* srebra (postać krystaliczna, zawartość Ag w soli). Kwasu mrówkowego w ilościach ważkich nie wykryto. Jest więc kwas lotny, tworzący się przy hydrolizie substancji pektynowej, *kw asem octowym*<sup>1)</sup>.

Ilość kwasu octowego, obliczona według mianowania, wynosi ok. 11,5% dla galakturonidu, a ok. 3,5% dla wysłodków.

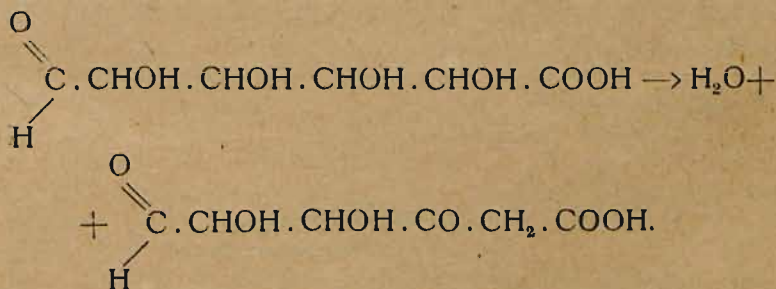
Wykrycie kwasu octowego wśród produktów hydrolizy związków pektynowych pociąga za sobą pytanie, w jakiej postaci zawarty jest on w tych związkach.

Możliwą jest rzeczą, że zawarty on jest w postaci estrowej czyli w postaci grupy  $-O.CO.CH_3$ , ulegającej zmydleniu pod wpływem  $NaOH$  lub kwasów mineralnych.

Bardziej jednak prawdopodobnem wydaje się nam przypuszczenie, że kwas octowy tworzy się tu z grup ketonokwasowych, szczególnie<sup>2)</sup> ketono-kwasowych, np. z grupy kwasu aceto-octowego:



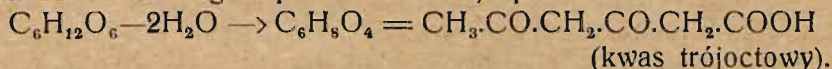
Co do ugrupowania kwasu aceto-octowego, to może ono, zdaniem naszym, powstać bezpośrednio z cukrów (np. z galaktozy) lub z ich pochodnych kwasowych (np. kwasu galakturonowego), co ilustruje wzór:



1) Nie jest zresztą wykluczone, że pierwotny kwas jest innym bardziej złożonym kwasem, zawierającym kwas octowy w postaci potencjalnej, np. kwasem aceto-octowym lub pirogronowym, z których kwas octowy tworzy się przy otrzymywaniu soli, szczególnie srebrowej.

Ponieważ na jedną cząsteczkę kw. octowego przypada, według oznaczeń analitycznych, jedna cząsteczka  $\text{CH}_3\text{OH}$ , możliwą jest rzeczą, że alkohol metylowy związany jest właśnie z grupą  $-\text{COOH}$  ugrupowania kwasu aceto-octowego:  $-\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ .

Takie tłumaczenie powstawania kwasu octowego wiąże tę sprawę ze sprawą występowania kwasu aceto-octowego w urynie przy ostrych przejawach choroby cukrowej. Tworzenie się tu kwasu aceto-octowego nie znalazło, zdaniem naszym, wystarczającego wytłumaczenia. Kto wie, czy nie sprawdzi się tu, najprostsze chyba, przypuszczenie o tworzeniu się kwasu aceto-octowego wprost z cukrów, np.:



Ciekawą jest rzeczą, że kwas octowy został wykryty wśród produktów hydrolizy substancji chrząstkowej, ściślej *kwasu chondroityno-siarkowego*, czyli jakby zwierzęcej substancji pektynowej. Kwas chondroityno-siarkowy daje, prócz tego, wśród produktów hydrolizy kwas glukuronowy<sup>1)</sup>, podobnie jak substancja pektynowa kwas galakturonowy.

Niemniej ciekawe narzucają się tu analogie między substancjami pektynowymi, a t. zw. *ligniną* czyli substancją inkrustrującą drzewa. Wśród produktów hydrolizy ligniny wykryto znaczną zawartość alkoholu metylowego oraz kwasu octowego, a więc tych samych produktów, które stwierdziliśmy w substancji pektynowej. Wolno przypuszczać, że lignina tworzy się przy drzewnieniu komórek z substancji pektynowej lub niektórych jej kompleksów.

Warszawa, maj 1924 r.

Politechnika.



<sup>1)</sup> Abderhalden, Biochemisches Handlexicon, T. IV 2 str. 960.