

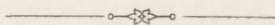
Synteza cukru trzcinowego.

Podał

Leon Marchlewski.

~~~~~

Rzecz przedstawiona na posiedzeniu Wydziału mat.-przyr. z dnia 13. kwietnia 1896 r.;  
referent czł. Radziszewski.



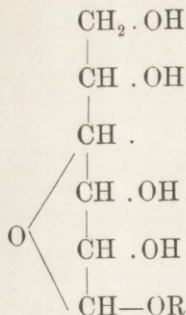
Kilkanaście lat temu Michael <sup>1)</sup> opublikował metodę, za pomocą której udało się mu otrzymać syntetycznie kilka glukozydów, wyosobnionych uprzednio z roślin. Metoda ta polegała na działaniu t. zw. acetylchlorhydrozy na związki sodowe lub potasowe fenoli lub ich pochodnych. Z hydrochinonu otrzymano w ten sposób arbutynę, z metylohydrochinonu — metylarbutynę a z soli sodowej aldehydu salicylowego helicynę, i t. d. Budowa glukozydów pomimo to w owe czasy nie była wyjaśnioną. Dopiero w roku 1893 wykazałem <sup>2)</sup>, że ciała te nie reagują z żadnym ze znanych reaktywów na grupy karbonylowe, a ponieważ zawierają one tylko cztery grupy hydroksylowe <sup>3)</sup>, wskazane czterema grupami acetylowemi, wywnioskowałem, że w zasadzie budowę glukozydów należy formułować za pomocą wzoru glukozy Tollensa, w sposób następujący:

---

<sup>1)</sup> American chem. Journal 5. 177.

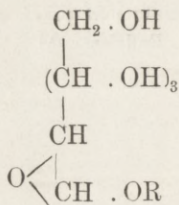
<sup>2)</sup> Journal of the Chem. Soc. etc. 1893. str. 1137.

<sup>3)</sup> W rolniku glukozy.



w którym to wzorze R oznaczać ma jakikolwiek rodnik, wchodzący obok rodnika glukozy w skład glukozydów. W kilka miesięcy potem do tego samego wniosku doszedł E. Fischer <sup>1)</sup>, badając zachowanie się glukozydów, które sztucznie otrzymał, względem fenylhydrazyny.

Nieco później <sup>2)</sup> wzór mój powyższy nieznacznie zmodyfikowałem, sądząc, że kompletna bierność glukozydów względem fenylhydrazyny tłumaczy się lepiej za pomocą schematu:



i zdania tego zmienić nie mogłem, pomimo odnośnych uwag krytycznych Fischera <sup>3)</sup>, bo one nie wydawały mi się słuszne. Zaznaczę też, że prace Lobry de Bruyna <sup>4)</sup> nad przemianą glukozy w mannozę i lewulozę i odwrotnie przemawiają raczej za mojem formułowaniem niż za Fischerowskiem.

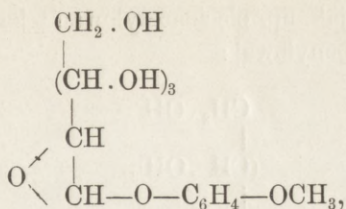
Wyjaśnienie budowy chemicznej glukozydów pociągnęło za sobą jasne sformułowanie dwusacharydów w ogóle, a cukru trzcinowego w szczególności, jak również, jak sądzę, wspomnianej powyżej acetochlorhydrozy, otrzymanej przez Colley'a przez działanie chlorku acetylu na bezwodną glukozę. Ze związku tego otrzymać można, jak nadmieniałem, np. metylarbutynę, zbudowaną w myśl wzoru

<sup>1)</sup> Berichte der Deutsch. Chem. Gesellschaft 26 str. 2400.

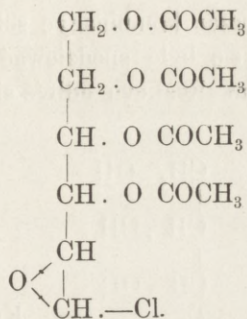
<sup>2)</sup> „ „ „ „ „ 26 str. 2928.

<sup>3)</sup> „ „ „ „ „ 28 str. 1145.

<sup>4)</sup> „ „ „ „ „ 28 str. 3078.

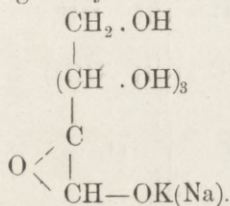


skutkiem czego acetochlorhydroza zbudowaną być musi w myśl schematu:



Okoliczność ta, jak również spostrzeżenia moje <sup>1)</sup>, potwierdzone w następstwie przez Fischera <sup>2)</sup>, że związki potasowce glukozy nie reagują z fenylhydrazyną, że zatem formułować je należy analogicznie jak glukozydy, i wreszcie jasne pojęcie, jakie obecnie mamy o budowie cząsteczki cukru trzcinowego, umożliwiły jego syntezę.

Sole potasowce glukozy formułowałem, jak następuje:

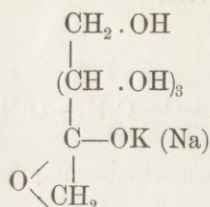


Podobnie jak sól sodowa lub potasowa glukozy nie reaguje w temperaturze zwykłej z fenylhydrazyną, co dowodzi, że w związkach tych nie istnieje grupa karbonylowa, tak też i sól potasowa d-fruktozy zachowuje się względem wspomnianej zasady w powyższych warunkach, najzupełniej biernie. Sole więc tego węglowodanu muszą być zbudowane

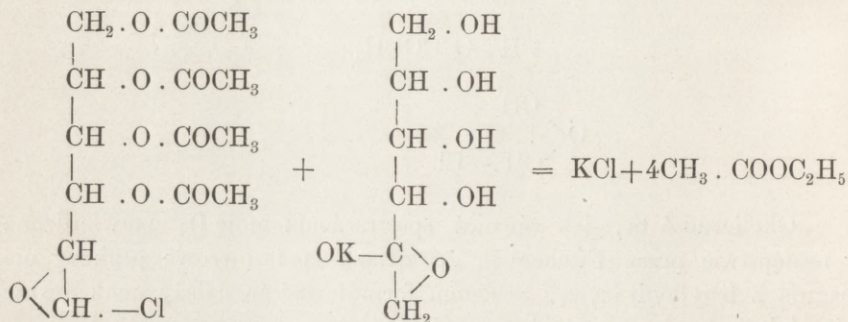
<sup>1)</sup> Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 28 2929.

<sup>2)</sup> " " " " " 28 1146.

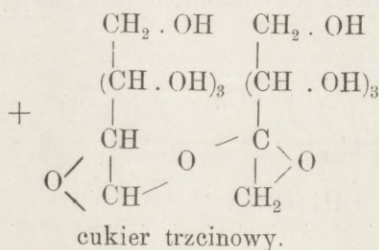
w ten sam sposób, jak np. pięcioacetylowane jego pochodne: nie zawierają one grupy karbonylowej:



Jasnym więc jest, że przez kombinację soli potasowej d-fruktozy z acetochlorhydrozą, można się było spodziewać powstania ciała identycznego z cukrem trzcinowym. Reakcyja odbyć się powinna według następującego zrównania:



w roztworze alkoholowym



Nadzieje te rzeczywiście sprawdziły się.

Przy działaniu acetochlorhydrozy na sól potasową d-fruktozy w obecności absolutnego alkoholu otrzymuje się mieszaninę, złożoną z cukru trzcinowego, glukozy, fruktozy, chlorku potasu, alkoholu i octanu etylu. Wykonanie syntezy jest nader łatwe, lecz wyosobnienie utworzonego cukru w czystym stanie jest rzeczą trudną. Najlepsze rezultaty otrzymałem, operując w sposób następujący: Sól potasową d-fruktozy, otrzymaną przez strącenie roztworu alkoholowego lewulozy, roztworem

wodanu potasu również w absolutnym alkoholu, umieszczam w naczyniu szklanem i dodaję roztwór acetochlorhydrozy (ilość równoważną ilości d-lewulozatu) w absolutnym alkoholu. Powietrze zawartę w naczyniu zamieszczam wodorem i szczelnie zamykam. Reakcyja odbywa się w temperaturze zwykłej, a ułatwia się przez częste wstrząsanie płynem. Po siedmiu dniach naczynie ogrzewam na kąpeli wodnej w przeciągu  $\frac{1}{2}$  godziny i roztwór filtruję. Filtrat odparowuję w  $80^{\circ}$ , a otrzymany syrop rozpuszczam we wrzącej wodzie. Następnie dodaję wody wapiennej, skutkiem czego po kilku minutach gotowania powstaje biały osad zasadowego sacharatu wapnia i soli wapiennej kwasu sacharynowego. Otrzymany osad odfiltrowuję i umieściwszy go w wodzie, rozkładam prądem kwasu węglanego. Filtrat od  $\text{CaCO}_3$  zadaję ponownie małą ilości wody wapiennej, gotuję, otrzymany osad ponownie rozkładam kwasem węglanym i operacyę tę powtarzam jeszcze raz jeden. Ostatni filtrat nagrzewam do wrzenia, a po ostudzeniu wyklucam wielokrotnie eterem, w celu wydzielenia sacharyny. Pozostały wodny roztwór odparowuję na kąpeli wodnej, a później w eksykatorze nad stężonym kwasem siarczanym. Otrzymany syrop krystalizuje się po kilkunastu dniach, szczególnie po dodaniu małego kryształku cukru trzcinowego.

Głównym warunkiem udania się eksperymentu jest: absolutna czystość użytych ciał; odnosi się to szczególnie do acetochlorhydrozy, której otrzymanie w absolutnie czystym stanie nie jest zadaniem łatwym.

Otrzymany cukier posiadał własności następujące:

- 1) smak słodki,
- 2) p. t.  $172^{\circ}$ ,
- 3) skręcał płaszczyznę polaryzowanego światła w prawo <sup>1)</sup>,
- 4) roztwór Fehlinga odtleniał się pod jego wpływem dopiero po dłuższym gotowaniu,
- 5) z fenylhydrazyną tworzył się d-Glukozozazon dopiero po długim gotowaniu, a szybko po uprzedniej inwersyi,
- 6) spalony dał wartości następujące :

C : 42·67; wartości oblicz. : C : 42·10

H : 6·31;                   "                   "                   H : 6·43.

Z powiedzianego wypływa, że otrzymane ciało niewątpliwie jest cukrem trzcinowym, aczkolwiek nie absolutnie wolnym od przymieszek.

---

<sup>1)</sup> Miary skręcenia oznaczyć nie mogłem, z powodu zbyt nieznacznych ilości substancyi, jakie miałem do rozporządzenia.

Nadmienię, że w najlepszych warunkach wydajność powyższej syntezy wynosi 4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> użytych związków d-glukozy i d-fruktozy.



Przy ponownym przeglądzie odnośnej literatury spostrzegam, że Colley i Vachowitsch już w roku 1880 w krótkiej notatce w Bull. Soc. chim. (2) 34 p. 326, komunikują, iż przez działanie acetochlorhydrozy na sól potasową lewulozy powstaje sacharoza, którą wszelako uważają za izomeron cukru trzcinowego. Z notatki tej nie mogę wnosić, w jaki sposób badacze ci produkt reakcyi wyosobnili; jeżeli atoli spostrzeżenie to nie jest mylne, w takim razie przy reakcyi omówionej powstają 2 izomery, z pomiędzy których jeden jest identyczny z cukrem trzcinowym. Powstanie w tych warunkach dwu cukrów izomerycznych przemawiałoby zatem, iż sole potasowcowe lewulozy są mieszaniną dwu izomeronów; a więc zarówno pogląd Fischera <sup>1)</sup> na budowę tych związków, jak i mój, byłyby części słuszne.

---

<sup>1)</sup> Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 28. 1146.

