

O GOSSYPOLU

składniku nasion bawełny

przez

Leona Marchlewskiego.

Referował na posiedzeniu z dnia 12 listopada czł. Radziszewski.

I.

Nasiona bawełny zawierają, jak wiadomo, znaczną ilość oleju, mającego liczne zastosowania w przemyśle. Obok oleju zawierają one mączkę, węglowodan zwany gossypożą lub melitriożą, betainę a oprócz tego między innymi ciało natury fenolowej, dotychczas dokładniej niezbadane, któremu pozwolę sobie nadać miano gossypolu.

W celu wyjaśnienia metody wyosobniania gossypolu z nasion bawełny zmuszony jestem zcharakteryzować w kilku słowach produkcję i oczyszczanie oleju bawełnianego. Skruszone nasiona tłoczy się lub centryfuguje w znany sposób a otrzymany olej, zawierający gossypol w stanie rozpuszczonym wytrawia się słabym roztworem ługu sodowego. W celu dokładnego oddzielenia oleju od utworzonych soli, soli tłuszczowych i gossypolu dodaje się do pewnego stopnia skoncentrowanego roztworu soli kuchennej. Olej spływa na powierzchnię i może być oddzielony najdokładniej od roztworu wodnego. Ten ostatni oswobodzony od tłuszczanów sodowych zapomocą chlorku wapniowego lub magnewego służy do otrzymania gossypolu. Przez zakwaszenie go kwasem solnym powstaje ciemno-brunatny osad, zawierający gossypol obok znacznych ilości produktów obecnie mi jeszcze dokładniej nieznanych i zmiennych ilości produktów utlenienia gossypolu. Wydzielenie gossypolu z tej mieszaniny udać się może w sposób następujący.

Osad otrzymany przez zakwaszenie oczyszczonych, jak powyżej podano, ługów po wysuszeniu wytrawiam eterem. Roztwór w eterze,

najczęściej ciemno-brunatny lub nawet czarny, odparowywam do sucha; otrzymuję brunatną, lepłą masę, którą rozpuszczam we wrzącym bezwodnym kwasie octowym. Roztwór (ten po ochłodzeniu i kilkunastogodzinnem staniu osadza ciemno-brunatną, niekrystaliczną masę, którą rozpuszcza się po odsączeniu ponownie w kwasie octowym, roztwór ochładza, osad otrzymany rozpuszcza w nowych ilościach kw. octowego i operację tę powtarza najmniej razy pięć.

Jeżeli produkt surowy był dostatecznie czysty, natenczas po 6-ciu takich operacjach otrzymuje się ciemno-brunatne ciało krystaliczne, niebędące jednak bynajmniej czystym gossypolem. Jeżeli zaś produkt surowy był bardzo zanieczyszczony, co zawsze się zdarza wtedy, gdy roztwór alkaliczny, otrzymany podczas rafinerii oleju stał długi czas na powietrzu w naczyniach odkrytych, skutkiem czego utlenianie gossypolu zachodzi w bardzo energiczny sposób, wtedy trzeba powtarzać rzeczoną operację znacznie częściej, a zdarzało mi się też nieraz, że krystalicznego produktu wogóle nie byłem w stanie otrzymać.

Wspomniane ciemno-brunatne kryształy oczyszczałem dalej w sposób następujący. Do wrzącego roztworu w absolutnym alkoholu dodaję stopniowo zimnego 50% kwasu octowego i z chwilą gdy osad utworzony przez każdą porcję kwasu przestaje znikać po zmieszaniu płynu, roztwór ogrzewam do wrzenia i przesączam. Po ochłodzeniu wydzielają się kryształki znacznie jaśniejsze od poprzednio wspomnianych. Operację tę powtarzam najmniej pięć do sześciu razy, otrzymany ostatecznie produkt ma postać błyszczących żółtych kryształków.

Próbowałem oczywiście stosować i w tym razie stereotypową metodę czyszczenia naturalnych związków fenelowych, mianowicie cząsteczkowe strącanie zapomocą octanu ołowiu i rozkład ołowiowego związku siarkowodorem lub kwasem siarkowym. Okazało się jednak, że gossypolu oczyszczać w ten sposób nie można, albowiem sól jego z ołowiem jest nader trwałą i nie ulega rozkładowi ani pod wpływem $H_2 S$ ani też $H_2 SO_4$.

Skład gossypolu.

Preparaty gossypolu, które uważałem za najczystsze poddałem analizie elementarnej. Nie uważam jednak rezultatów otrzymanych za ostateczne, albowiem nie mam jeszcze pewności, że metoda stosowana do wydzielenia przymieszek gossypolu jest dostatecznie pewna, a powtórę ponieważ skład gossypolu bardzo się zmienia stosownie do warunków, w jakich preparaty były suszone. Zaznaczę przedewszystkiem,

że gossypol nie zawiera azotu; ciało to więc różni się zasadniczo od barwików surowych włókien bawełny, które według badań Schuncka zawierają dość znaczne ilości azotu.

a., Analiza prób gossypolu suszonych w 125°C. Preparaty nabierają w tej temperaturze nieco ciemniejszej barwy; punkt topliwości spada o 8°.

Preparat A.

1.,	0·1037 g. dało	0·2666 g. CO ₂	i	0·0601 g. H ₂ O
2.,	0·1090 " "	0·2802 " "	i	0·0616 " "
		czyli 1.,	70·38% C	i 6·46% H
		2.,	70·36 " C	6·30 " H

Preparat B.

1.,	0·1027 g. dało	0·2617 g. CO ₂	i	0·0573 g. H
2.,	0·1096 " "	0·2788 " "	i	0·0591 " "
		czyli 1.,	69·88% C	i 6·22% H
		2.,	69·69 " C	i 5·91 " H

b., Próby suszone w 115°C.

Preparat C.

1.,	0·1175 g. dało	0·2925 g. CO ₂	i	0·0632 g. H ₂ O
2.,	0·1157 " "	0·2869 " "	i	0·0607 " "
		czyli 1.,	68·06% C,	5·98% H
		2.,	67·80 " C,	5·84 " H

Preparat D., spalony według metody Messingera.

1.,	0·1412 g. dało	0·3557 g. CO ₂
		czyli 68·8% C

c., Próby suszone nad kwasem siarkowym w próżni.

Preparat C.

0·1500 g. dało	0·3659 g. CO ₂	i	0·0816 g. H ₂ O
0·1503 " "	0·3656 " "	i	0·0837 " "
	czyli 1.,	66·53% C	i 6·02% H
	2.,	66·34 " C	i 6·17 " H

Sądzę, że ostatnie podane rezultaty mogłyby służyć do postawienia empirycznego wzoru gossypolu, lecz z powodów wyżej podanych powstrzymuję się od takich spekulacji.

Własności gossypolu.

Gossypol otrzymany według podanej metody ma postać żółtej, krystalicznej, połyskującej masy; pod mikroskopem spostrzedz można doskonale uformowane płaskie, na obu końcach zaostrome pryzmaty. Punkt topliwości w razie szybkiego ogrzewania wynosi 188°.

Gossypol rozpuszcza się łatwo w alkoholu, benzolu, chloroformie, eterze, acetonie i bezwodnym kwasie octowym. W stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z piękną barwą wiśniową. Widmo absorpcyjne tego roztworu nie jest charakterystyczne. W alkaliach rozpuszcza się nader łatwo. Roztwory te są w pierwszej chwili żółte, lecz po pewnym czasie stają się fioletowe, a barwa ta stopniowo słabnie i w końcu ginie zupełnie. Przemiany te powodowane są bez kwestyi procesami utleniania; twierdzenie to utrwała się przez spostrzeżenia, że kropla wody utlenionej dodana do alkalicznego roztworu gossypolu powoduje natychmiast powstanie fioletowego zabarwienia, które niebawem niknie. Roztwory amoniakalne są trwalsze niż alkaliczne.

Roztwory alkaliczne gossypolu odtleniają odczynnik Fehlinga, jak również amoniakalne roztwory srebra. Roztwór alkoholiczny zadany tlenkiem żelazowym nabiera barwy zielonej, która przemienia się w brunatno czerwoną pod wpływem alkaliów. Obojętny lub zasadowy octan ołowiu powoduje w wyskokowym roztworze gossypolu ciemno żółty osad, nierozkładalny ani przez H_2S ani przez H_2SO_4 .

Roztwór w kwasie siarkowym może być ogrzewany do 150° bez zmiany; w 180° jednakże zwęglą się. Brom dodany do eterycznego roztworu gossypolu działa podstawiająco i jednocześnie, jak się zdaje utleniająco. Po odparowaniu eteru pozostaje masa żółta, łatwo rozpuszczalna w wyskoku. Nadmiar wody strąca z alkoholicznego roztworu ciało żółte, łatwo rozpuszczalne w alkaliach, nieulegające w tym roztworze zmianom pod wpływem słabych środków utleniających. Kwas azotowy stężony działa na gossypol w zasadzie podobno jak brom. Żadnego z tych produktów nie mogłem dotychczas otrzymać w stanie krystalicznym.

Roztwory alkaliczne i amoniakalne gossypolu barwią bawełnę zaprawioną żelazem na szaro, barwy te nie posiadają jednak żadnej wartości technicznej.

Zachowanie się gossypolu względem alkali przemawia zatem, że mamy do czynienia z ciałem natury fenolowej, a spostrzeżenia które ogłoszę w części drugiej niniejszej rozprawy dowodzą, że należy go zaliczyć do ciał stosunkowo silnie kwaśnych. Charakter ten fenolowy

udowadnia się też przez fakt, że gossypol tworzy z łatwością związek acetylowy. Ostatni, otrzymany metodą Liebermanna jest ciałem niemal zupełnie białym, nader łatwo rozpuszczalnym w płynach organicznych, którego jednak dotychczas nie zdołałem otrzymać w stanie krystalicznym. Alkalia odtwarzają z niego gossypol. Podobnie też gossypol tworzy, traktowany według metody Baumanna, pochodną benzoylową.

Gossypol nie jest glukozylem. Jeżeli bowiem roztwór jego w stężonym kwasie siarkowym, trzymany w zwykłej temperaturze w ciągu 2 godzin wlejemy do wody i otrzymaną mieszaninę gotować będziemy przez dwie godziny i osad odsączymy, to w przesączu nie znajdziemy cukru. Gossypol w ten sposób traktowany ulega jednak pewnej zmianie.

Gossypol zdaje się nie zawiera grup alkilhydroksylowych; ogrzewany w ciągu kilku godzin z stężonym kwasem solnym przemienia się w ciemno-brunatną, prawie czarną masę, chlorki zaś alkilowe, sądząc z nieobecności żadnego uwagi godnego ciśnienia utworzone nie zostały. Rezultat ten postaram się utrwalić traktując gossypol według metody Zeisela.

Przeglądając dotychczasowe, wprowadzie bardzo jeszcze niekompletne rezultaty, dochodziny do wniosku, że gossypol ma wiele podobieństwa z ciałami natury garbnikowej a szczególnie z katechiną, z którą prawdopodobnie jest też spokrewniony pod względem budowy drobinowej.

Badaniem gossypolu jestem zajęty w dalszym ciągu. Usiłowania moje są głównie skierowane w celu otrzymania czystych, krystalicznych, blizkich pochodnych tego związku, których badanie umożliwiłoby ostateczne rozstrzygnięcie kwestyi wzoru empirycznego gossypolu a oprócz tego z zamiarem otrzymania z gossypolu produktów metamorfozy wstecznej, których zbadanie umożliwi, przypuszczam, wykrycie budowy drobinowej tego interesującego związku.

