

ц. 2 р. 50 к.

проф. п. п. шорыгин

ХИМИЯ углеводов

ОИТИ • 1932

Проф. П. П. ШОРЫГИН

ХИМИЯ УГЛЕВОДОВ

*ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ
ИЗМЕНЕННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ*



*ГОСУДАРСТВЕННОЕ
ХИМИКО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКВА 1932 ЛЕНИНГРАД*

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ.

Четыре года прошло с момента выхода первого издания книги, но и за этот небольшой промежуток времени были достигнуты весьма значительные успехи в области химии углеводов, а также и в соприкасающихся областях техники. Ввиду этого содержание книги было переработано коренным образом, рамки ее несколько расширены и введены некоторые новые главы, например об искусственном шелке, о камедах и др. Значительно расширена третья часть книги — о высших полисахаридах (о крахмале и целлюлозе) — соответственно тому, что большая часть новейших работ была посвящена именно этому классу углеводов, ввиду их большой теоретической и практической важности.

Химия целлюлозы приобретает для нас в настоящее время особый интерес: в связи с строительством значительного числа фабрик искусственного шелка, мы остро нуждаемся в подготовке технических и научных кадров для этой новой отрасли промышленности; все технологические процессы производства искусственного волокна базируются в конечном счете на химических, физических и коллоидальных свойствах целлюлозы, являющейся пока единственным исходным сырьем для его фабрикации. Но и другие главы этой книги равно необходимы для специализирующихся по искусственному шелку, так как все отделы химии углеводов тесно связаны между собою, и химия целлюлозы всецело базируется на химии моносахаридов и других полисахаридов.

Актуальное техническое значение приобрели за последнее время и многие другие проблемы, например осахаривание целлюлозы с целью получения корма для скота и сиропов, способных к брожению, фабричное получение ацетона и бутилового спирта из крахмала (брожением), получение фурфурола из отходов сельскохозяйственной промышленности и т. д.; вопросы эти затронуты в новом издании книги.

В чисто научном отношении много нового отмечено в области синтеза сахаристых веществ и в определении их строения; освещена борьба мнений противоположных лагерей в весьма важном вопросе о сущности строения высших углеводов и т. д.

Мировая научная литература использована примерно до конца 1930 г.

Январь 1931 г.

Проф. П. Шорыгин.

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ.

Среди проблем, привлекающих к себе в настоящее время усиленное внимание химиков, одно из первенствующих мест занимают вопросы, связанные со строением и химической природой высших углеводов — крахмала, клетчатки, гликогена, инулина и др. Вещества эти несомненно заслуживают особого внимания также и со стороны биологов, так как с ними связана самая возможность органической жизни на поверхности земного шара: солнечная энергия аккумулируется в форме, пригодной к утилизации ее жизненными процессами, в конце концов лишь благодаря ассимиляции CO_2 в зеленых частях растений, причем за счет энергии солнечных лучей углекислота превращается в крахмал и другие углеводы. Биологов должны интересовать не только процессы ассимиляции, но и энзиматического распада сложных углеводов в организмах человека и животных при их переваривании, усвоении, а также и при других биологических процессах, например при разнообразных явлениях брожения; одинаково важно понимание этих процессов и для медиков.

Техники, работающие на поприще пищевой промышленности (сахароварение, крахмальное и патоочное производства, консервирование, винокурение, виноделие, пивоварение и т. д.), а также и в некоторых других областях (пищевое производство, обработка текстильных растительных волокон, искусственный шелк и др.), тоже должны усиленно интересоваться этим отделом органической химии, без основательного знания которого невозможны ни рациональная постановка соответствующих производств, ни сознательное, научное отношение к ним. В одинаковой мере приложимо это к агрономам, имеющим дело как с живыми растениями, так и с добываемыми из них в сельском хозяйстве пищевыми и кормовыми материалами, состоящими главным образом из углеводов. И наконец знакомство с современным положением этой отрасли знаний необходимо вообще всякому мыслящему человеку для выработки правильного научно-обоснованного взгляда на живую природу и на процессы, совершающиеся в ней.

Существует правда еще другой, не менее важный особенно для биологов отдел органической химии — химия белков, но к сожалению, она все еще находится в начальной стадии разработки носящей пока главным образом описательный характер, в то время как химия углеводов достигла высокого развития благодаря значительному количеству выдающихся исследований, выполненных за последние годы; химики уже вплотную подошли к выяснению строения самых слож-

ных углеводов, причем коренным образом изменились самые основные взгляды, являющиеся в этой области общепринятыми до самого последнего времени. Гигантская работа, выполненная при этом, и достигнутые блестящие успехи не нашли пока отражения в русской научной литературе, вообще очень бедной в отношении химии углеводов; предлагаемая книга имеет целью хотя бы отчасти восполнить этот пробел; при составлении ее были приняты во внимание, насколько допускал ограниченный объем, важнейшие новейшие достижения в химии углеводов, представляющие научный или экономический интерес. В примечании указаны и первоисточники — по крайней мере для важнейших работ, чтобы облегчить лицам, желающим подробнее разобраться в той или иной области, розыски в обширной химической литературе; при этом приняты следующие сокращенные обозначения важнейших периодических изданий:

A. = Liebigs Annalen der Chemie.

Am. Soc. = Journal of the American Chemical Society.

B. = Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Bio Z. = Biochemische Zeitschrift.

Bl. = Bulletin de la société chimique de France.

C. = Chemisches Zentralblatt.

C. r. = Comptes rendues de l'Académie des sciences, Paris.

Chz. = Chemiker-Zeitung.

H. = Zeitschrift für physiologische Chemie (Hoppe — Seyler).

Helv. = Helvetica chimica acta.

Ind. and Eng. Chemistry = Industrial and Engineering Chemistry.

Journ. pr. Ch. = Journal für praktische Chemie.

M. = Monatshefte für Chemie.

R. = Recueil des travaux chimiques de Pays-Bas.

Soc. = Journal of the Chemical Society of London.

Z. ang. = Zeitschrift für angewandte Chemie.

Z. El. Ch. = Zeitschrift für Elektrochemie.

Ж. = Журнал русского физико-химического общества.

ОГЛАВЛЕНИЕ.

| | |
|--|---|
| Предисловие ко второму изданию | 3 |
| Предисловие к первому изданию | 4 |

ВВЕДЕНИЕ.

| | |
|---|----|
| I. Оптическая активность | 7 |
| II. Стереохимия углерода | 9 |
| III. Асимметрические синтезы в природе. Расщепление рацемических соединений | 12 |
| IV. Классификация углеводов | 14 |

Часть первая.

МОНОСАХАРИДЫ ИЛИ МОНОЗЫ.

| | |
|--|-----|
| I. Общие замечания | 16 |
| II. Химические синтезы моносахаридов | 17 |
| III. Фотохимические синтезы | 20 |
| IV. Свойства и характерные реакции моноз | 28 |
| V. Качественные реакции на монозы | 38 |
| VI. Количественное определение моноз | 40 |
| VII. Строение моноз | 42 |
| VIII. Триозы | 52 |
| IX. Тетрозы | 53 |
| X. Пентозы | 55 |
| XI. Гексозы | 65 |
| XII. Гептозы, откозы, нонозы | 97 |
| XIII. Вывод конфигураций моноз. Связь вращательной способности с конфигурацией | 98 |
| XIV. Брожение моносахаридов | 103 |

Часть вторая

САХАРОПОДОБНЫЕ ПОЛИОЗЫ ИЛИ ПОЛИСАХАРИДЫ ПЕРВОГО ПОРЯДКА.

| | |
|---|-----|
| I. Общие свойства и реакции | 110 |
| II. Строение и номенклатура | 111 |
| III. Методы определения строения полисахаридов | 114 |
| IV. Синтезы полисахаридов первого порядка | 118 |
| V. Полисахариды типа мальтозы | 125 |
| VI. Полисахариды типа трегалозы | 136 |
| VII. Полисахариды типа амилозы и типа ангидрозы | 147 |

Часть третья

НЕСАХАРОПОДОБНЫЕ ПОЛИОЗЫ ИЛИ ПОЛИСАХАРИДЫ ВТОРОГО ПОРЯДКА.

| | |
|--|-----|
| I. Общие свойства и реакция | 152 |
| II. Крахмал | 155 |
| III. Гликоген | 177 |
| IV. Инулин | 179 |
| V. Целлюлоза, клетчатка | 185 |
| VI. Высшие углеводы, близкие к целлюлозе | 224 |
| VII. Инкрустирующие вещества, Лигнин | 237 |
| VIII. Хитин | 244 |
| Алфавитный указатель | 248 |

Углеводы, в виду их чрезвычайной важности не только для культурного человечества (пища, одежда, бумага и т. д.), но и для самого существования органической жизни на земле (ассимиляционный процесс в растениях — аккумулярование солнечной энергии, используемой затем при жизненных процессах растениями и животными), издавна привлекали внимание химиков. Первые успехи (изолирование некоторых углеводов, установление их эмпирических формул) можно отметить еще в начале и в половине XIX в. (Либих, Берцелиус, Бертло), но планомерная разработка могла начаться лишь с того времени, когда в органической химии были твердо установлены основные принципы структурного учения (Франкланд, Кольбе, Кекуле, Бутлеров — около 1860 г.) и стереохимии (Лебель, Вант-Гофф, Вислиценус — 1873 г.). Только руководствуясь основными законами строения молекул и пространственного расположения атомов, оказалось возможным разобраться в ошеломляющей многочисленности различных углеводов, обладающих одной и той же эмпирической формулой $C_x(H_2O)_y$.

Предполагая основные положения структурного учения уже известными читателям, так как они достаточно полно изложены во всех элементарных учебниках органической химии, мы остановимся несколько подробнее лишь на оптической активности и на стереохимии углерода, так как большинство природных углеводов вращают плоскость поляризации света, что зависит от пространственного расположения атомов и групп атомов около асимметрических атомов углерода, входящих в состав молекул углеводов.

1. ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Оптической активностью называется способность некоторых веществ вращать плоскость поляризации проходящего через них луча света (поляризованного) на тот или иной угол вправо (по часовой стрелке) или влево (против часовой стрелки). Явление это наблюдают и измеряют угол вращения с помощью специальных приборов — поляриметров, подробно описываемых в курсах физики; существенную часть этих приборов представляют две призмы Николя.

Вещество в растворе помещают в металлическую трубку, закрытую по концам стеклянными пластинками (R на рис. 1), и пропускают через нее монохроматический луч, поляризованный в первой николевой призме (поляризаторе); угол вращения α отсчитывается на второй николевой призме (анализаторе) и, исходя из

него, вычисляется так называемое удельное вращение, характерное для данного вещества, по следующей формуле:

$$\left[\alpha \right] \frac{t}{D} = l \cdot c,$$

где l — длина трубки в дециметрах, c — концентрация раствора (количество вещества в 1 см³ раствора); значки сбоку скобок обозначают: сверху — температуру жидкости, снизу — линию спектра, соответствующую длине волны применявшегося монохроматического света (линия D , если пользовались пламенем газовой горелки, окрашенным в желтый цвет солями Na). Если наблюдается правое вращение, то перед числом градусов угла вращения ставят знак плюс, если левое — знак минус. Например, удельное вращение тростникового сахара

$$\left[\alpha \right] \frac{20}{D} = +66,5^{\circ},$$

а удельное вращение d — фруктозы

$$\left[\alpha \right] \frac{20}{D} = -93^{\circ}.$$

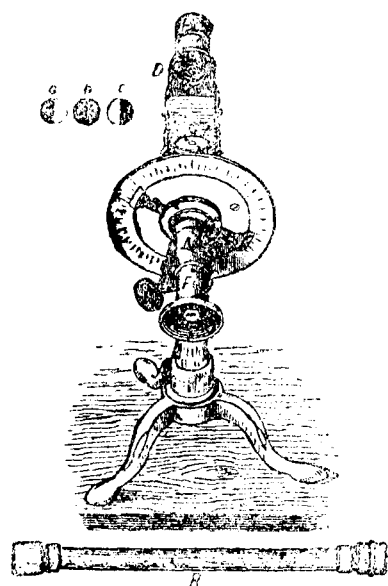


Рис. 1.

На рис. 1 изображен чувствительный полутеневой аппарат Лорана: P — поляризатор, A — анализатор, R — трубка в которую наливают исследуемый раствор и помещают ее затем в аппарат между поляризатором и анализатором, D — диафрагма с круглым отвер-

стием, половина которого прикрыта двоякопреломляющей кристаллической пластинкой, благодаря чему обе половины поля зрения освещены, вообще говоря, неодинаково ярко (например как a или c); при некотором повороте анализатора получается однако одинаковое полутеневое освещение обеих половин (b). Если отметить такое нулевое положение анализатора и затем вставить в аппарат трубку с раствором оптически-активного вещества, то придется повернуть анализатор на угол, равный углу вращения, чтобы обе половины поля зрения снова сделались одинаковыми по яркости.

На практике в технике чаще пользуются, например при определениях содержания сахара в растворах, так называемыми сахариметрами с кварцевыми клиньями (Солейля); в них вращение плоскости поляризации раствором уравнивается вращающей в противоположном направлении кварцевой пластинкой; благодаря ее клиновидной форме можно вводить часть пластинки любой толщины и о вращении раствора судят по толщине потребного для компенсации кварца.

Заметим, что вращение зависит не только от природы вещества,

от температуры и длины волны применяемого света, но также еще и от природы растворителя (*d*-винная кислота, например, в водных растворах вращает вправо, а в растворе смеси эфира и ацетона — влево), от концентрации раствора, от присутствия в растворе различных солей, и т. д.

В группе сахаристых веществ нередко наблюдается еще одно интересное явление — так называемая мультиротация или мутаротация. Явление это состоит в том, что вращение свежеприготовленного раствора постепенно изменяется с течением времени, иногда по абсолютной величине, а в некоторых случаях даже и по знаку; например, свеже-растворенная *d*-глюкоза показывает удельное вращение $+113^\circ$, постепенно уменьшающееся до $+52,5^\circ$, а удельное вращение *d*-маннозы изменяется из левого в правое и т. д.

II. СТЕРЕОХИМИЯ УГЛЕРОДА.

Как показали классические исследования Пастера, Вислиценуса, Вант-Гоффа, Лебеля, Байера, Вальдена, Э. Фишера и др., оптическая активность органических соединений находится в тесной связи с пространственным расположением атомов и групп атомов в их молекулах. Оптически активные органические соединения могут вращать плоскость поляризации во всех трех состояниях: твердом, жидком (в расплавленном виде или в растворах) и газообразном (если вещество допускает нагревание до температуры кипения); это свойство зависит следовательно от самих молекул¹. Лебель и Вант-Гофф показали, что все опт. активные соединения имеют асимметричные молекулы, т. е. такие, через которые нельзя провести ни одной плоскости симметрии.

Наиболее распространенной и почти исключительной причиной асимметрии молекул² является присутствие в них одного или нескольких асимметрических атомов углерода. Асимметрическим называется атом углерода, у которого все 4 единицы сродства насыщены различными одновалентными атомами или группами: *abcd*, где *a*, *b*, *c* и *d* — различные атомы или группы, неодинаковые между собою. При этом имеет место закон Лебеля и Вант-Гоффа, по которому атомы или группы, связанные четырьмя единицами сродства углеродного атома, не могут произвольно менять свои места; эта закономерность лежит в основе всех наших стереохимических представлений.

¹ В неорганической химии тоже встречаются опт. активные вещества (классический пример — минерал кварц SiO_2 , на котором и была открыта оптическая активность Араго в 1811 г.), но они вращают плоскость поляризации лишь в твердом состоянии, так как у них асимметричны (энантиоморфны) кристаллические формы, а не самые молекулы, почему вращательная способность исчезает с разрушением кристаллов при плавлении (SiO_2) или растворении (NaClO_3 , NaBrO_3). В недавнее время Вернер получил целый ряд неорганических соединений с асимметричными молекулами (комплексные соединения Co , Cr , Fe , Rh), которые вращают также и в растворах.

² Примером опт. активных соединений с асимметричной молекулой, но без асимметрического C может служить инозит или гексаоксициклогексан $\text{C}_6\text{H}_6(\text{OH})_6$.

Чтобы перейти к пространственному расположению различных групп около атома С, мы представляем себе этот атом в виде шара, на поверхности которого симметрично расположены 4 центра протяжения, называемые нами единицами сродства. Геометрически это равнозначно с тем, что атом С находится в центре тетраэдра, а сродства его направлены к вершинам 4 углов тетраэдра (рис. 2) и образуют между собою в пространстве углы в $109^{\circ}28'$.¹

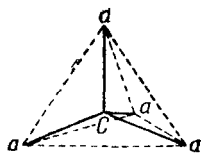


Рис. 2.

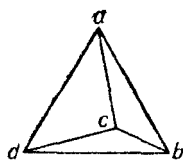


Рис. 3.

Ассиметрический атом углерода $Cabcd$ может иметь при таком представлении две различных конфигурации, как видно на рис. 3, на котором центральный атом С не изображен, а видны лишь группы a , b , c и d , находящиеся по углам тетраэдра. Сравнивая оба тетраэдра, легко заметить, что одна молекула является как бы зеркальным изображением другой; они не могут быть совмещены, как не могут совместиться предмет и его изображение в зеркале, правая рука с левой и т. п.

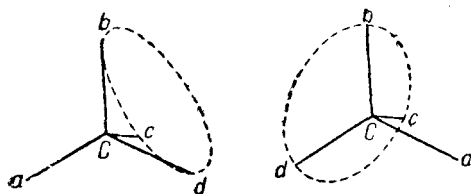
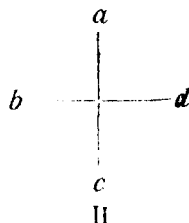
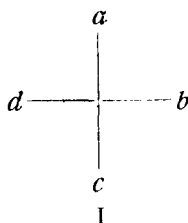


Рис. 4.

Можно наглядно изобразить асимметрический атом С еще таким образом (рис. 4):

Если мысленно передвигаться от b к c и d (по направлению стрелок), то в одной молекуле мы будем двигаться по часовой стрелке, а в другой — в обратном направлении.

Обычно пользуются упрощенными плоскостными формулами, на которых тоже ясно видно, что одна молекула является зеркальным изображением другой; атом С опускается, он подразумевается в центре креста:



¹ Направление сродства углеродного атома к 4 углам тетраэдра подтверждается исследованиями Лауэ и Брегга над атомной сеткой алмаза, основанными на изучении интерференции рентгеновских лучей в кристаллах алмаза. Новейшая теория строения атомов Бора приводит к такой же схеме.

Такие оптические изомеры обладают равным, но противоположным по знаку удельным вращением; их называют оптическими антиподами и обозначают буквами *d* (dexter) и *l* (laevus); все же другие свойства их (т. пл., растворимость и т. д.) одинаковы у обоих изомеров, за исключением кристаллической формы, которая у одного антипода является зеркальным изображением геометрической формы другого антипода; кристаллы эти хотя и построены из одинаковых геометрических элементов, но не могут быть совмещены; такие кристаллические формы называются энантиоморфными.

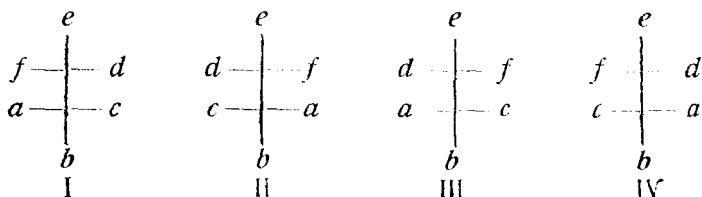
Оптические антиподы способны соединяться между собою с образованием неактивных оптически бимолекулярных соединений, которые называются рацемическими или рацематами и обозначаются буквами (*dl*) или *r*; в этих соединениях правое вращение одного антипода уничтожается левым вращением другого. Таким образом, если в молекуле присутствует один асимметрический С, то возможно существование двух опт. антиподов *d* и *l* и рацемической формы (*dl*): всего три изомера, из них один полимер.

Если в молекуле имеется несколько асимметрических С, то число стереоизомеров соответственно увеличивается: в самом общем случае, если число асимметрических атомов углерода равно *n*, то число опт. изомеров равно 2^n ; если например $n=2$, то такое соединение



существует в $2^2=4$ опт. активных формах, которые попарно являются опт. антиподами, дающими рацемические соединения.

Упрощенные плоскостные стереоформулы их таковы:



I и II, III и IV энантиоморфны: молекула II является зеркальным изображением I, так же как IV—III; это оптические антиподы, соединением которых получают рацематы (I+II) и (III+IV).

Как уже было упомянуто выше, у опт. антиподов всегда наблюдается тождество физических и химических свойств, за исключением противоположного по знаку вращения и энантиоморфных кристаллических форм. Если сравнить попарно I с III и II с IV, то легко заметить, что они показывают уже большее различие в конфигурации, расстояние между группами в этих изомерах различное; например, *a* гораздо ближе к *d* в III, чем в I. Такие изомеры называются диастереоизомерами, у них наблюдается уже различие в физических и химических свойствах и углы вращения по абсолютной величине уже не равны между собою.

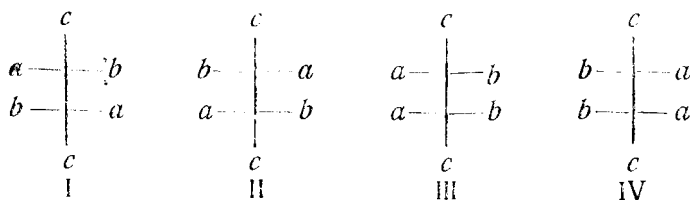
Принимается вообще, что вращения, вызываемые отдельными асимметрическими атомами С, суммируются

алгебраически и молекула показывает такое суммарное вращение. Если, например, обозначить уд. вращение одного асимметрического С через $\pm A$, а другого через $\pm B$, то четырем опт. изомерам соответствуют очевидно следующие уд. вращения: $+A + B$, $-A - B$, $+A - B$ и $-A + B$.

Если оба асимметрических атома С структурно одинаковы:



то число стереоизомеров меньше — всего три, из них один неактивный оптически, мономолекулярный, обозначаемый буквою *i*; кроме того, опт. антиподы дают бимолекулярное рацемическое соединение



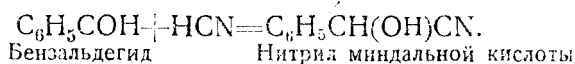
Формулы III и IV идентичны — их можно совместить вращением в плоскости бумаги; они соответствуют *i*-изомеру, у которого оптическая активность отсутствует вследствие внутримолекулярной компенсации: один асимметрический С вращает плоскость поляризации света вправо на такой же угол, на какой другой вращает ее влево. В этом случае $A = B$ и суммарное вращение молекулы определится так: $+A + A$; $-A - A$; $+A - A = 0$, что соответствует *i*-изомеру:

III. АСИММЕТРИЧЕСКИЕ СИНТЕЗЫ В ПРИРОДЕ. РАСЩЕПЛЕНИЕ РАЦЕМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

Опт. активные вещества доставляет нам живая природа; важным биологическим свойством живых клеток (или вернее действующих в них энзим) является их способность синтезировать опт. активные соединения, что зависит вероятно от того, что сама протоплазма клеток, с которой связаны все жизненные процессы, тоже опт. активна. Почти все сахаристые вещества, встречающиеся в природе, активны оптически; лишь в виде исключения встречаются рацемические соединения, например (*dl*)-арабиноза — в моче, (*dl*)-галактоза — получается при гидролизе некоторых камедей и т. д. При этом, как мы увидим далее, углеводы встречаются в растениях почти всегда в виде лишь одного опт. антипода, глюкоза например исключительно в конфигурации *d*-глюкозы, *l*-глюкоза до сих пор никогда не наблюдалась в природных продуктах.

В противоположность этому мы можем синтезировать в лабораториях лишь рацемические соединения, если только сам исходный материал не активен оптически. Возможность подражания природным асимметрическим синтезам уже давно занимала умы химиков, но все попытки этого рода были неудачны, за исключением тех опытов, при которых прибегали к опт. активной среде: сами исходные материалы были неактивны, но реакция велась в присутствии

опт. активных соединений, не принимавших повелимому непосредственного участия в самой реакции. Бредиг например при действии HCN на бензальдегид в присутствии хинина получил опт. активный нитрил миндальной кислоты; без хинина же всегда образуется, как известно, нитрил рацемический параминдальной кислоты.¹



Хинин действует при этой реакции как оптический катализатор, подобно природным ферментам.

Рацемические соединения могут быть расщеплены на опт. антиподы различными путями:

1. Расщепление при кристаллизации; рацематы иногда при кристаллизации распадаются на компоненты, кристаллизующиеся в энантиоморфных (гемедрических) кристаллах, которые могут быть разделены по их внешнему виду на-глаз. Пастер таким образом разделил (1848 г.) NaNH_4 -соль виноградной кислоты на соответствующие соли *d*- и *l*-винных кислот. Этот способ неприменим в группе углеводов.

2. Биохимическим путем; способ этот основан на том, что грибки и простейшие организмы разрушают один из опт. антиподов и не действуют на другой. Например, плесневый грибок *Penicillium glaucum* при культивировании на растворе рацемической параминдальной кислоты разрушает *l*-миндальную кислоту, оставляя нетронутой *d*-форму. Дрожжи при действии на (*dl*)-глюкозу сбраживают *d*-глюкозу, оставляя неприкосновенную *l*-глюкозу. Все это примеры специфичности или избирательной способности ферментов, с которыми мы еще неоднократно встретимся в дальнейшем. Собственно говоря, биохимический способ не есть метод разделения, потому что одна из компонент разрушается при его применении.

3. Рацемическую систему комбинируют с опт. активным соединением, причем получаются 2 деривата, отличающиеся физическими свойствами, благодаря чему они могут быть разделены. Если имеется например рацемическая кислота, то готовят ее соль с каким-нибудь опт. активным основанием (например с хинином, цинхолином, стрихнином и т. п.), причем получаются соли обоих опт. антиподов кислоты, обладающие различной растворимостью и могущие быть разделены поэтому дробной кристаллизацией. Э. Фишер пользовался этим способом² для расщепления (*dl*)-манноновой кислоты на опт. антиподы при своем знаменитом синтезе *d*-маннозы, *d*-фруктозы и *d*-глюкозы. Если рацемическое вещество не кислота, а альдегид или кетон, то можно пользоваться гидразонами опт. активных гидразинов.

Нейберг³ предложил с этой целью *l*-ментилгидразин $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NHNH}_2$

¹ В формуле нитрила миндальной кислоты асимметрический C отмечен крестиком; и в дальнейшем мы будем часто пользоваться таким же знаком, чтобы выделять асимметричные атомы C.

² E. Fischer, B., 23, 370 и 799 [1890].

³ Neuberg. Federer, B., 38, 868 [1905].

и *d*-амилфенилгидразин (C_5H_{11})(C_6H_5)NNH₂; гидразоны опт. антиподов обладают различной растворимостью.

Воточек¹ с целью расщепления рацемических карбонильных соединений предложил пользоваться образованием меркапталей опт. активных меркаптанов, например *d*-амилмеркаптана $C_5H_{11}SH$. Способы Нейберга и Воточека выработаны специально для группы сахаристых веществ, являющихся альдегидо- или кетонно-спиртами.

Обратное превращение опт. активных соединений в неактивные или рацемические наблюдается часто при их нагревании, иногда даже при хранении (авторацемизация). Это явление не свойственно однако группе сахаристых веществ, поэтому мы на нем и не останавливаемся.

IV. КЛАССИФИКАЦИЯ УГЛЕВОДОВ.

В группу углеводов объединяют целый ряд природных и синтетических веществ, обладающих различными внешними признаками: одни из них хорошо кристаллизуются, легко растворяются в воде, имеют сладкий вкус; другие же, наоборот, аморфны, нерастворимы и безвкусны. Эмпирические формулы почти всех их обладают однако одной общей бросающейся в глаза характерной особенностью: по своему составу они являются как бы продуктом присоединения воды к углероду: $xC + y(H_2O)$, откуда и произошло название углеводов.

Руководствуясь молекулярными формулами, их подразделяли раньше на три группы: группу глюкозы $C_6H_{12}O_6$, группу тростникового сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ и группу целлюлозы $(C_6H_{10}O_5)_x$.

Строение углеводов долгое время оставалось загадочным, пока классические работы Килиани, Толленса и особенно Э. Фишера (1884—1894 гг.) не выяснили строение и стереоизмерию углеводов, создали рациональную номенклатуру и расширили самое понятие углеводов. Э. Фишеру удалось синтезировать многие природные сахаристые вещества и еще большее количество не встречающихся в природе.²

¹ Votoček, Vesely, B., 47, 1515 [1914].

² До начала работ Э. Фишера в области углеводов (1884 г.) были известны только 4 природных гексозы: *d*-глюкоза, *d*-фруктоза, *d*-галактоза и *d*-сорбоза. Он ввел новые важные методы, оказавшиеся весьма плодотворными в химии углеводов: получение фенилгидразонов и фенилозозонов, восстановление альдоз и кетоз в многозначные спирты, окисление спиртов в альдозы (таким образом была открыта им манноза в 1888 г.), получение альдоз восстановлением лактонов альдоновых кислот, образование озазонов и их восстановление в кетозы (через озоны), перегруппировки эпимерных альдоновых кислот при нагревании с хинолином или пиридином, синтез акрозы (1890 г.) определение конфигураций моноз (1891 г.), изучение действия энзим и мн. др. Из 16 теоретически возможных стереоизомерных альдогексоз сделались известными благодаря трудам Э. Фишера 13. В результате своей напряженной десятилетней работы этот гениальный исследователь мог с удовлетворением отметить (1894 г.), что „морфология и систематика моносахаридов могут пока считаться законченными“.

Хотя научная работа в области углеводов никогда не прекращалась, но все же временами она замедлялась, что и приходится отметить в период с 1895 до 1910 г. (даже до 1914 г.). Лишь в последние 15 лет углеводы снова привлекли к себе внимание многих выдающихся химиков, которым удалось получить

В настоящее время принято классифицировать углеводы на следующие группы:

1. Моносахариды или монозы.
2. Полисахариды или полиозы:
 - а) сахароподобные полиозы или полисахариды первого порядка;
 - б) несакхароподобные полиозы или полисахариды второго порядка.

В указанной последовательности и подразделен материал этой книги.

В последнее время делаются попытки изменить эту номенклатуру; так, например, в сентябре 1927 г. проф. Бертран, на заседании международного комитета по реформе химико-биологической номенклатуры, предложил следующую новую номенклатуру углеводов, мотивируя свое предложение желательностью упрощения существующей.

Новые названия:

глюциды
озы
озиды { голозиды
гетерозиды

Прежние названия:

углеводы
монозы
полисахариды
глюкозиды

После продолжительных прений большинство членов комитета одобрило новую номенклатуру; было постановлено передать ее на заключение отдельным национальным комитетам, чтобы иметь окончательное суждение на следующем интернациональном конгрессе.

весьма важные и интересные результаты. На смену великих старых мастеров, ушедших со сцены (Б. Толленс скончался 31/1—1918 г., Э. Фишер 15/VII—1919 г.), на первый план выступили другие химики, создавшие новые центры научной разработки сахаристых веществ. Из них следует упомянуть: английскую школу, во главе которой стоит Ирвин; в Швейцарии — Пиктэ (Женева) и Каррер (Цюрих); в Германии — Прингсхейм (Берлинский ун-в.), Гесс, Герцог, Нейберг (Берлин — Дале), Бергманн (Дрезден), Вильштеттер (Мюнхен); в Венгрии — Геза Цемплен (Будапешт); в Швеции — Эйлер (Стокгольм); в Америке — Гудсон (Вашингтон). С именами этих исследователей мы все время будем встречаться в дальнейшем изложении. У нас в СССР, к сожалению, почти никто еще не работает научно в области углеводов, несмотря на развернувшуюся в большом масштабе пищевую промышленность и на нарождающуюся новую крупную отрасль промышленности — производство искусственного волокна. Нужно надеяться, что наши новые научно-исследовательские институты (напр. И-т древесины, Ц. и-т сахарной промышленности, И-т иск. вол.) станут зародышами новой советской научной школы в этой области органической химии. Создать же свою собственную научную базу нам совершенно необходимо в виду стоящих перед нами грандиозных задач строительства новой промышленности. Мы не должны и не можем рассчитывать всецело на иностранную техническую помощь, а должны немедленно озаботиться созданием своих собственных научных кадров в этой новой для нас области. Столетняя история блестящего развития органической химии в нашей стране может служить гарантией того, что и в химии углеводов мы бесспорно достигнем заграничную науку.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

МОНОСАХАРИДЫ ИЛИ МОНОЗЫ

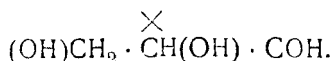
1. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ.

По своему строению они являются альдегидо- или кетоноспиртами с нормальной (неразветвленной) цепью углеродных атомов, причем карбонильная группа их изменена — содержится в форме циклического полуацетала (см. ниже). Природные монозы содержат в своих молекулах 5 или 6 атомов С (пентозы или гексозы), искусственно же получены моносахариды и с другим числом углеродных атомов, например с 3, 4, 7, 8 и т. д.

Все монозы подразделяются на альдозы и кетозы, смотря по тому, какая карбонильная группа имеется в их молекуле: альдегидная — СОН или кетонная — СО —. Рациональное название составляется так: приставка альдо- или кето-, затем греческое число атомов С в частице и окончание -оза; например $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ — альдо- или кето-пентоза, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ — альдо- или кетогексоза и т. д.

В общем известно свыше 50 моноз, из которых 11 встречаются в природе. При обозначении стереоизомерных моноз исходят из грех глюкоз: *d*, *l* и (*dl*) и другие монозы, находящиеся в генетической связи с ними, обозначают теми же буквами, хотя бы они вращали в другую сторону; например, обычная фруктоза обозначается как *d*-фруктоза, потому что она связана взаимными превращениями с *d*-глюкозой, вращает же влево.

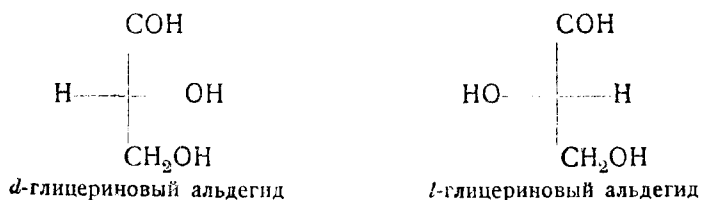
Вообще говоря, возможны три способа номенклатуры оптически-активных веществ: 1) практический — по направлению вращения; способ этот применяется в группе аминокислот, алкалоидов и др.; 2) условный или генетический, примененный Э. Фишером для обозначения стереоизомерных моноз (см. выше); 3) систематический, при котором в основу кладется конфигурация простейшего соединения данной группы с одним асимметрическим атомом С, каковым соединением в группе углеводов является глицериновый альдегид:



Первый способ совершенно неприменим к углеводам, хотя бы уже по причине мутаротации (например, изменение направления вращения у *d*-маннозы). Второй способ тоже не вполне выдерживает критику, так как обозначение *d* или *l* все же носит характер случайности: например, обычная ксилоза получила обозначение *l*

(хотя и вращает вправо), потому что была получена Э. Фишером ¹ из *l*-гулозы, принадлежащей к ряду *l*-глюкозы; несколько позднее эта же ксилоза была получена из *d*-глюкозы через *d*-глюкуроновую кислоту, которая отщепляет при действии гнилостных бактерий CO₂ и дает ксилозу.² Таким образом, на основании второго принципа ксилозу с одинаковым правом можно поместить как в *l*-, так и в *d*-ряд.

Наиболее правилен теоретически третий способ. Он был предложен Розановым еще в 1906 г., но исходное соединение — оптически активный глицериновый альдегид не был тогда известен, он получен лишь недавно Воле.³ Оптическим антиподам глицеринового альдегида соответствуют следующие стереоформулы:



Оба глицериновые альдегида могут быть превращены с помощью ряда реакций, приводимых в одной из следующих глав, в соответствующие триозы, тетрозы, пентозы и гексозы, и в свою очередь могут быть получены из этих моноз; с другой стороны, уже простое сравнение конфигурации обоих глицериновых альдегидов со стереоформулами других моноз позволяет отнести эти монозы к ряду *d* или *l* (принимается во внимание расположение Н и ОН у предпоследнего атома С, соседнего с группой — CH₂(ОН). С этой точки зрения пришлось бы *l*-форму ксилозы, идозы и гулозы отнести к *d*-ряду.⁴ Хотя это и было бы принципиально правильно, но вряд ли рационально, так как такое изменение внесло бы неизбежную путаницу в и без того сложную химию углеводов. Мы будем поэтому придерживаться прежних генетических обозначений моноз буквами *d* и *l*, как это делают в настоящее время почти все химики.

II. ХИМИЧЕСКИЕ СИНТЕЗЫ МОНОСАХАРИДОВ.

Природные монозы получают на практике гидролическим расщеплением полиоз и глюкозидов, встречающихся в растениях, о чем подробнее будет сказано дальше; здесь же мы остановимся пока на теоретически важных химических синтезах моносахаридов.

Монозы могут быть синтезированы по нескольким способам:

1. Исходя из глицерина через акролеин или глицерозу. Первое синтетическое сахаристое вещество определенного строения и способное к брожению — α-акроза или (*dl*)-фруктоза — было получено Э. Фишером ⁵ в виде сиропа действием баритовой воды на дибро-

¹ В., 33, 2142 [1900]

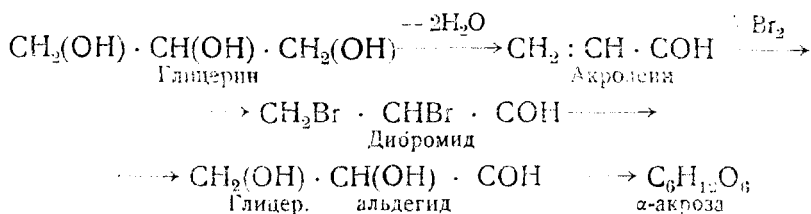
² Neuberg, Salkowski, Chz., 26, 941 [1902]

³ Wohl, Mombert, В., 47, 3346 [1914] и 50, 455 [1917]

⁴ Freudenberg, Brauns, В., 55, 1339 [1922]; Wohl & Freudenberg В 56, 309 [1923].

⁵ В., 20, 1093 и 2566 [1887], 22, 97 [1889].

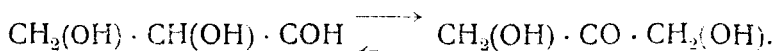
мид акролеина; при действии $\text{Ba}(\text{OH})_2$ атомы брома заменяются гидроксильными группами и образующийся при этом глицериновый альдегид сейчас же полимеризуется в акрозу:



При осторожном окислении бромной водой или HNO_3 глицерин дает так называемую глицерозу, представляющую смесь глицеринового альдегида и диоксиацетона $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$; при действии разбавленных щелочей глицероза превращается в α -акрозу¹

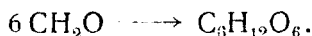


Производя опыты с чистым рацемическим глицериновым альдегидом, Шмитц² получил чистую кристаллическую α -аркозу (*dl*-фруктозу) и β -акрозу (*dl*-сорбозу). Образование акроз (кетоз) из глицеринового альдегида объясняется частичным превращением его в диоксиацетон под влиянием слабых щелочей:



Исходя из α -акрозы, Э. Фишер получил природные гексозы: *d*-глюкозу, *d*-фруктозу, *d*-маннозу; таким образом, по его выражению, „глицерин оказался воротами, через которые мы дошли до синтеза природных сахаристых веществ“.

2. Такая же акроза содержится, как показал Э. Фишер, в продуктах альдольной конденсации формальдегида, происходящей при действии известковой воды на полимеризованный формальдегид (триоксиметилен):



Именно таким образом и было впервые получено синтетическое сахаристое вещество Бутлеровым в 1861 г.³ в виде светложелтого сладкого сиропа, показывающего обычные реакции моноз, но не способного к брожению и не активного оптически; Бутлеров назвал этот сироп „метиленианом“ и ошибочно приписал ему формулу $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_6$; химическая природа его была разъяснена лишь 30 лет спустя Э. Фишером. Опыты Бутлерова произвели в свое время большое впечатление на химиков и Байер обосновал на них свою гипотезу образования сахаристых веществ в растениях (см. следующую главу).

Лёв⁴ несколько видоизменил условия опытов Бутлерова и получил сначала сладкий сироп, тоже не способный к брожению (фор-

¹ E. Fischer, B., 20, 3384 [1887]; 21, 2634 [1888].

² E. Schmitz, B., 46, 2327 [1913].

³ A., 120, 295 [1861]; C. r. 53, 145 [1861].

⁴ Löw, Journ. pr. Chem., 33, 321 [1886]; B., 22, 475 [1889].

моза), а затем, применив вместо извести окись магния, — сироп, способный к брожению (метоза). Как показал Э. Фишер¹ и формоза и метоза содержат α -и β -акрозы, на ряду с другими сахаристыми веществами, среди которых Э. Фишер предполагал присутствие пентозы. Эйлеры² показали, что в продуктах конденсации формальдегида действительно содержится пентоза, именно (*dl*)-арабокетоза.

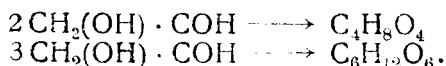
Эйлеры рекомендуют употреблять для конденсации CH_2O не известь и не MgO , а CaCO_3 , так как при этом формальдегид в меньшем количестве расходуется на реакцию Канницаро. По их мнению промежуточным продуктом при конденсации CH_2O является гликолевый альдегид — им удалось изолировать его гидразон и озазон.

В новейшее время конденсация CH_2O при действии MgO подверглась исследованию со стороны Шмальфуса.³

Он нашел, что при нагревании в автоклаве до 120° реакция заканчивается в 25 мин., причем из 2% раствора CH_2O образуется, в среднем, 1,33% сахаристых веществ, считая на глюкозу. В продуктах конденсации обнаружены: $\text{CH}_3(\text{OH})$, HCOOH , диокси-ацетон, диацетил, пентозы, гексозы.

В самое последнее время делаются первые попытки синтетического получения сахаристых веществ в фабричном масштабе.⁴

3. Тетрозы и гексозы (α -и β -акрозы) образуются при альдольной конденсации гликолевого альдегида, как показали работы Э. Фишера и др.⁵



4. Альдозы получают при осторожном окислении многозначных спиртов с помощью HNO_3 , H_2O_2 , брома и т. д.; одна из первичных спиртовых групп — $\text{CH}_2(\text{OH})$ окисляется при этом в альдегидную группу — COH . Наряду с альдозами образуются и кетозы: глицерин например дает смесь глицеринового альдегида и диокси-ацетона (глицероза, см. выше).

Многозначные спирты с несимметричной молекулой могут дать при окислении смесь 2 альдоз и 2 кетоз, так как окисление может коснуться как 1-го и 2-го, так и 5-го и 6-го атомов. С. Воточеку удалось например получить при окислении сорбита бромом в водном растворе кроме глюкозы и фруктозы также гулозу и сорбозу.

¹ B., 22, 359 [1889].

² H. и A. Euler., B., 39, 39 и 45 [1906].

³ Schmalfluss. B., 57, 2101 [1924]; C., [1927]; II, 1016.

⁴ Так, например, концерн I. G. Farbenindustrie взял ряд патентов (С 1930 II 2441 и 2693) на полимеризацию формальдегида (и его полимеров) при нагревании с PbO или CaO в присутствии однозначных или многозначных спиртов. В патентах этих указывается, что CH_2O превращается при этом в сиропобразную или стекловидную массу, содержащую кетогексозы, кетопентозы, тетрозы, диоксиацетон, гликолевый альдегид; триоксиметилен с глицерином дает сахаристое вещество, содержащее 30% глюкозы. Данные эти, особенно относительно образования глюкозы, нуждаются, конечно, в научной проверке.

⁵ E. Fischer, Landsteiner, B., 25, 2553 [1892]; Fenton, Soc. 67, 779 [1895]; 71, 375 [1897]; Jackson, Soc. 77, 129 [1900].

⁶ Votček, Lukes, R., 44, 345.

Кетозы получают при биохимическом окислении многозначных спиртов с помощью *Bacterium xylinum*: *d*-сорбит дает например, *d*-сорбозу, глицерин — диоксиацетон и т. д.¹

5. Из CO_2 или CO восстановлением водородом. Сюда относятся старые опыты Гемптина,² Лозанича и Иовичича,³ Бертло,⁴ Леба⁵ и др. Опыты эти производились при содействии тихого электрического разряда, при чем наряду с различными газообразными продуктами получались CH_2O и вещества, обладающие восстановительными свойствами; их считали за углеводы, так как они давали фенилозаны и распространяли запах карамели при нагревании.

В новейшее время Бэли⁶ подтвердил наблюдения Леба, что при действии тихого электрического разряда на смесь CO и водорода получают восстанавливающие вещества; ему удалось получить несколько грамм густого сиропа, восстанавливавшего раствор Бенедикта. Синтетический сироп этот пока еще не исследован подробнее, но Бэли считает, что в нем содержатся углеводы — продукты полимеризации образовавшегося первоначально формальдегида.

Фогель⁷ пропускал водяной газ (смесь равных объемов водорода и CO) над катализатором, состоявшим из пемзы, Zn -порошка и MgO , при $150—180^\circ$; продукты реакции улавливались холодной водой, причем было обнаружено присутствие формальдегида. При улавливании водой, содержавшей MgO и нагретой до $40—50^\circ$, жидкость через некоторое время желтела и пахла карамелью. Фогелю удалось изолировать из полученного раствора белый порошок, который быстро превращался на воздухе в вязкую массу; он обладал сладким вкусом, не действовал на поляризованный свет, уже на холоду восстанавливал Фелинговую жидкость и раствор KMnO_4 , сбрасывался отчасти пивными дрожжами. По мнению Фогеля он содержит рацемическую фруктозу (озазон с т. пл. 212°).

III. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СИНТЕЗЫ.

Всем известно то важное значение, которое имеет процесс ассимиляции CO_2 зелеными частями растений под влиянием солнечного света для органической жизни на поверхности нашей планеты. Процесс этот поддерживает нормальный состав атмосферы, возвращая ей свободный кислород, поглощенный из нее при процессах дыхания, горения, истлевания; кроме того он представляет накопление растениями питательного и горючего материала, необходимого для жизни человека и животных (крахмал, клетчатка, сахаристые вещества), т. е., благодаря этому процессу солнечная энергия аккумулируется в форме, пригодной для утилизации ее живыми существами.⁸

¹ Bertrand, A. ch. [8] 3, 240 и 253 [1904].

² Hemptinne, C., [1897] II, 1045.

³ B., 30, 136 [1897].

⁴ Berthelot C. r. 126, 610 [1898].

⁵ Löb, Z. El. Ch. II, 749 [1905].

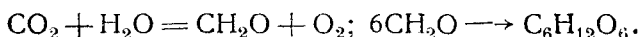
⁶ Baly, Ind. and Eng. chem. 16, 1017 [1924].

⁷ Vogel. Helv. II, 370 [1928].

⁸ Земля получает от солнца непрерывно колоссальное количество энергии, но лишь ничтожная часть ее используется растениями. С помощью особых

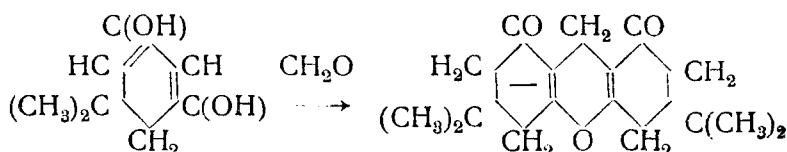
Механизм процесса ассимиляции издавна привлекал к себе внимание химиков, ботаников и биологов, предложено было множество более или менее удачных гипотез, из которых наибольшим правдоподобием отличается гипотеза Байера¹ нашедшая в последнее время экспериментальное подтверждение в работах Вильштеттера и других ученых.

Согласно этой гипотезе, CO_2 восстанавливается в зернах хлорофилла за счет энергии поглощенных им солнечных лучей до формальдегида, который полимеризуется затем в сахаристые вещества:



Против такой гипотезы говорит, как будто, сильная ядовитость формальдегида, но это возражение можно устранить, допустив лишь мимолетное существование CH_2O в хлоропластах — по мере своего образования он сейчас же конденсируется в гексозы под влиянием энзим растительных клеток, которые таким образом обезвреживают его. Присутствие небольшого количества формальдегида в зеленых листьях было доказано опытами Курциуса,² обнаружившего 0,8 мг CH_2O в 1 кг листьев бука. Клейнштюк³ показал присутствие формальдегида в камбияльном соке сосны, а Шрейвер⁴ — в хлорофиле.

Для экспериментального доказательства образования формальдегида в качестве промежуточного продукта при ассимиляционном процессе Клейн и Вернер⁵ применяли раствор димедона (метон Форлендера:⁶ диметил-гидрорезорцин), который дает с CH_2O кристаллический продукт конденсации (формаль-бис-диметил-гидрорезорцин, формальдимедон).



физических приборов (пиргелиометров или актинометров) определена так называемая „солнечная константа“ (Solarkonstante) — количество тепла (в калориях), получаемое на границе атмосферы в 1 мин. поверхностью в 1 кв. см. абсолютно черного тела (т. е. такого, которое целиком поглощает все падающие на него лучи, не отражая их), если солнечные лучи падают вертикально; различные измерения дают цифры, колеблющиеся между $13\frac{1}{4}$ и $31\frac{1}{2}$, в среднем можно принять 3 кал. Исходя из этой цифры, можно вычислить, что земля непрерывно получает от солнца поток энергии в 300 миллиардов лошадиных сил, что в несколько сотен тысяч раз превышает совокупную мощность всего современного человечества со всеми его двигателями (живыми, паровыми, водяными, ветряными, внутреннего сгорания и др.). Большая часть солнечных лучей отражается в межпланетное пространство, часть поглощается атмосферой (если солнце в зените, то при ясном небе поглощается примерно $\frac{1}{3}$), часть идет на нагревание почвы и лишь незначительная часть используется растениями на ассимиляцию CO_2 .

¹ A. Bayer, B., 3, 67 [1870].

² Curtius, Franzen, B., 45 1715 [1912].

³ Kleinstück, B., 45 2902 [1912].

⁴ Schryver, C. 1910, I, 1367.

⁵ Klein, Werner, Biochem. Ztschr., 168, 361.

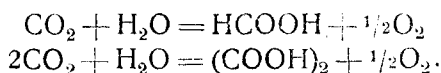
⁶ Vorländer, B., 58, 2656 [1925].

Для своих опытов они брали водоросли и помещали их в 0,1%-й раствор димедона; с *Elodea canadensis* они получали через 8 часов 4 — 12 мг продукта конденсации.

Еще убедительнее опыты Вильштеттера,¹ который доказал, что единственным промежуточным продуктом при рассматриваемом процессе может быть CH_2O ; он количественно определил

$$\text{коэффициент ассимиляции} = \frac{\text{об. CO}_2}{\text{об. O}_2},$$

равный отношению объема поглощенной растением CO_2 к объему выделившегося кислорода; он производил эти опыты над срезанными зелеными листьями при условиях, благоприятных для усиленной ассимиляции — в токе воздуха, богатого углекислотой (5% CO_2 вместо обычных 0,04%) и при оптимальной температуре (25 — 30°); при этих условиях дыхание листьев составляло всего $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{30}$ ассимиляции и таким образом не затемняло газового обмена. В результате оказалось, что коэффициент ассимиляции точно равен 1,0, что возможно лишь в том случае, если CO_2 восстанавливается именно до CH_2O (см. вышеприведенное уравнение). Если же принять за промежуточный продукт органические кислоты, как это и делалось некоторыми исследователями, то коэффициент ассимиляции должен быть уже другой; для муравьиной кислоты он например равен 2,0, для щавелевой — 4,0 и т. д.



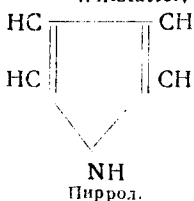
Блестящие исследования Вильштеттера² в области хлорофилла разъяснили в главных чертах строение этого красящего вещества растений; основываясь на полученных им результатах, Вильштеттер делает следующее предположение о самом механизме ассимиляционного процесса и об участии в нем хлорофилла.³ Хлорофилл является Mg-соединением феофитинов *a* и *b* (хлорофилл *a* — $\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{O}_6\text{N}_4\text{Mg}$, хлорофилл *b* — $\text{C}_{55}\text{H}_{70}\text{O}_6\text{N}_4\text{gMg}$), которые содержат по 4 ядра пиррола,⁴ спаянных между собою двумя этановыми атомами углерода; главную роль при ассимиляции играет атом Mg, подобно тому как атом Fe в молекуле гематина обуславливает фиксирование кислорода гемоглобином крови. В нижеприведенных формулах для экономии места приведена часть молекулы хлорофилла, именно атомы N и Mg, замещающий два атома H двух иминогрупп в двух ядрах пирролла и координативно соединенный с двумя атомами N двух

¹ Willstätter, Stoll, B., 48, 1540 [1915]; 50, 1777 [1917].

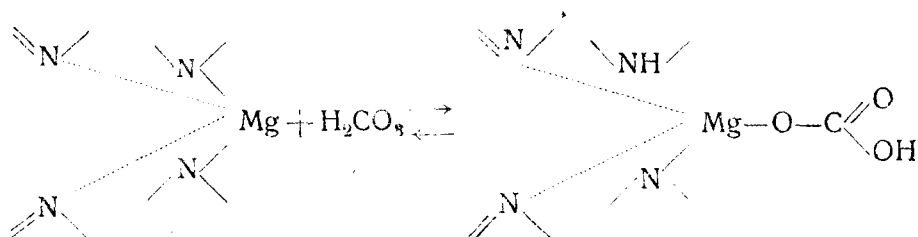
² Willstätter, B., 47, 2831 [1914]; Willstätter, Stoll: Untersuchungen über Chlorophyll, Berlin 1914.

³ Willstätter, Stoll, B., 50, 1791 [1917].

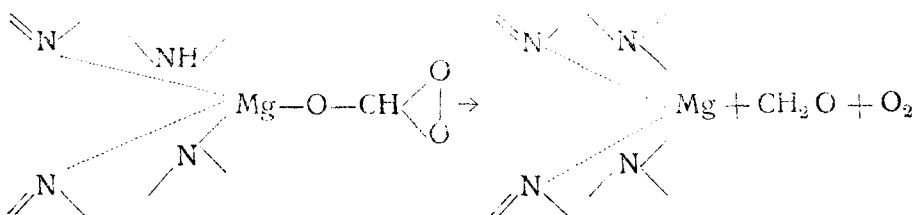
⁴ Напомним, что ядро пиррола состоит из 4 атомов C и 1 атома N; оно встречается во многих соединениях растительного и животного происхождения: в алкалоидах (никотине, кокаине и др.), в хлорофилле, гемоглобине, в продуктах расщепления белков и т. д.



других ядер пиррола (пунктир). Углекислота воздуха (т. е. CO_2 и H_2O) присоединяется к Mg хлорофилла до состояния равновесия:



Углекислота, поглощенная хлорофиллом, перегруппировывается затем за счет энергии солнечных лучей, поглощенных хлорофиллом, в перекись формальдегида, после чего происходит распад комплексной молекулы с регенерированием хлорофилла и отщеплением CH_2O и O_2 :



Под влиянием энзим растительных клеток формальдегид сейчас же конденсируется в углеводы. По вопросу о том, какой именно углевод является первоначальным продуктом ассимиляции, мнения до сих пор расходятся. За такой продукт принимают большую часть гексозы (глюкозу), но некоторые исследователи считают за первое сахаристое вещество ассимиляционного процесса тростниковый сахар.¹ Конечными же продуктами ассимиляции являются высшие несакхароподобные полиозы — крахмал, целлюлоза и др.

Подтверждением того, что формальдегид является промежуточным продуктом ассимиляции, могут служить также новейшие опыты Сабаличка² и Николя,³ которые наблюдали, что при действии на растения воздуха, лишенного CO_2 , но содержащего CH_2O , содержание крахмала и сахаристых веществ в растениях увеличивается, формальдегид ассимилируется следовательно растениями подобно CO_2 .

Сабаличка подверг *Elodea canadensis* действию раствора CH_2O ; оказалось, что водоросль эта ассимилирует формальдегид и полимеризует его в крахмал, причем свет не играет роли: оптимальная концентрация CH_2O оказалось равной 0,024%.

По опытам Ушера и Пристлея⁴ хлорофилл может при действии света разлагать CO_2 независимо от жизненных процессов протоплазмы, причем образуются CH_2O и H_2O_2 . Они обливали раствором

¹ Brown, Morris, Soc., 63, 604 [1893]; Davis, Daish, Lawyer, Agric. Science, 7, 255, 327, 352. [1916].

² Sabalitschka, C., 1923 I, 963; 1924 I, 1808; 1926 I, 650 и II, 1053.

³ Nicolas, C., 1923 III, 59.

⁴ Usher, Priestley, Proc. Royal, Soc., London, 78, B., 318 [1906].

хлорофилла стеклянные пластинки, покрытые застывшим желатиновым слоем, пластинки эти выставлялись на свет в атмосфере CO_2 ; через несколько часов хлорофилл выцветал и желатина показывала реакцию с фуксино-сернистой кислотой (признак присутствия CH_2O). Эварт¹ указывает однако на неточности в опытах Ушера и Пристля, и считает недоказанным, что образование CH_2O в мертвых клетках или в экстрагированном хлорофилле сопровождается разложением CO_2 и выделением кислорода. Эйлер² при опытах с растворами хлорофилла и CO_2 (под разными давлениями) ни разу не наблюдал образования CH_2O . Эти сомнительные или отрицательные результаты опытов с хлорофиллом *in vitro* зависят вероятно от отсутствия энзим, несомненно принимающих активное участие в ассимиляционном процессе живых растений. Опытами Вильштеттера доказано, что коллоидальный хлорофилл поглощает CO_2 до состояния равновесия. Вполне возможно допустить, что такое же равновесие устанавливается под влиянием световой энергии в присутствии хлорофилла и между CO_2 и CH_2O ; энзимы, полимеризуя CH_2O в углеводы, нарушают это равновесие, вследствие чего образуются новые количества CH_2O (количество свободного CH_2O в каждый данный момент ничтожно, см. выше — опыты Курциуса) и т. д. Хлорофилл служит при ассимиляционном процессе оптическим сенсibilизатором и катализатором; он химически (притом непрочнo) связывает CO_2 и поглощает видимые лучи света, производящие за счет своей энергии восстановление CO_2 до CH_2O .

Синтезы с помощью невидимых ультрафиолетовых лучей осуществимы и в отсутствии оптических сенсibilизаторов, потому что многие прозрачные для видимого света тела показывают полосы поглощения в ультрафиолетовой части спектра, по первому же закону фотохимии активны только те лучи, которые поглощаются данной системой. Но благодаря этому же свойству ультрафиолетовых лучей они действуют разрушительно³ не только на сахаристые вещества,⁴ но и на CH_2O ; при этом замечено, что чем сложнее соединение, тем оно чувствительнее к ультрафиолетовым лучам, тем более длинные волны вызывают уже его разложение.

Опыты фотохимических синтезов с помощью ультрафиолетовых лучей можно разбить на две группы: восстановление CO_2 в CH_2O ⁵ и полимеризация CH_2O в углеводы. К первой категории относятся

¹ Ewart, C., 1908, I, 869.

² H. Euler, C. 1909 I, 1490.

³ Энергия действия ультрафиолетовых лучей очень велика сравнительно с видимым светом благодаря тому, что кванты лучистой энергии у них гораздо больше: по Планку кванты обладают запасом энергии, определяемым формулой: $q = h \cdot n$, где n — число колебаний в 1 сек., а константа $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$ эрг. Согласно этой формуле кванты энергии красного света ($\lambda = 760 \text{ м}\mu$), $= 0,26 \cdot 10^{-11}$ эрг, а крайнего ультрафиолетового ($\lambda = 100 \text{ м}\mu$) $= 1,95 \cdot 10^{-11}$ эрг. Один квант ультрафиолетовых лучей поглощенный системой, сообщает ей количество энергии почти в 8 раз больше, чем квант красных лучей; по второму же закону фотохимии фотохимический эффект прямо пропорционален количеству поглощенной световой энергии.

⁴ H. Euler, Lindberg, C., 1912 I, 1989; Beyersdorfer, Hess., B., 57, 1708 [1924].

⁵ Восстановление CO_2 в CH_2O при действии видимого света не удается осуществить. См. Baly Ind. and Eng. Chemistry, 16, 1017 [1924] и Vorländer B., 58, 26, 56 [1925].

опыты Мура и Уебстера, а затем Бэли и его сотрудников.¹ Мур и Уебстер первые показали, что можно обнаружить присутствие следов CH_2O в водном растворе CO_2 после действия на него ультрафиолетовыми лучами. При опытах Бэли чистый водный раствор CO_2 перемешивался механически в кварцевом сосуде, который находился не ближе 25 см от кварцевой ртутной лампы (лучи с короткой длиной волны поглощаются кислородом воздуха, оказалось же, что лучи с длиной волны около 220 μ вызывают образование CH_2O а с $\lambda < 190 \mu$ — разрушают его), и экспозиция продолжалась не свыше 12 час. Количество образовавшегося CH_2O было очень невелико — от 2 до 8 ч. на 1 000 000 ч., но концентрация могла быть увеличена с помощью дробной перегонки. Присутствие CH_2O обнаруживалось двумя реакциями: по Шрейверу² с помощью хлористоводородного фенилгидразина и красной кровяной соли и по реакции с орсином.

Очень небольшое количество образовавшегося формальдегида объясняется тем, что он даже в разбавленных водных растворах легко разлагается при действии ультрафиолетовых лучей с короткой длиной волны и поэтому количество его, присутствующее в каждый данный момент, является избытком образующегося формальдегида сравнительно с разлагающимся.

В противоречии с результатами, полученными Муром, Уебстером и Бэли, находятся недавние опыты Портера и Рамспергера,³ с одной стороны, и Форлендера,⁴ с другой; эти исследователи не наблюдали образования CH_2O при действии ультрафиолетовых лучей на CO_2 . Весьма возможно, что отрицательные результаты этих опытов зависели от несоблюдения подходящих условий, требующихся при фотохимических синтезах с ультрафиолетовыми лучами (см. выше).

Бэли изучал также полимеризацию CH_2O в сахаристые вещества при действии ультрафиолетовых лучей. Ряд опытов показал, что одним из наиболее важных факторов является при этом подходящая концентрация водородных ионов; сахаристые вещества совсем не образуются, или образуются в незначительном количестве, если раствор кислый; выход их значительно уменьшается также в присутствии щелочей; оптимальная концентрация водородных ионов получается при нейтрализации продажного формалина осажденным CaCO_3 или MgCO_3 . Во время фотосинтеза раствор делается кислым, почему необходимо время от времени прибавлять новые порции карбонатов. Оптимальная температура оказалась равной 37°. После 14-дневного непрерывного освещения 20 л нейтрализованного 40-процентного раствора CH_2O четырьмя кварцевыми ртутными лампами и последующей довольно сложной обработки реакционной жидкости, получался желтый, сладкий, густой сироп, восстановительная способность которого колебалась от 25 до 34%, считая на глюкозу.

Синтетический сироп Бэли имеет очень сложный состав; недавно

¹ Baly, Heilbronn, Barker, Soc. 119, 1025; C., 1921 *III*, 1116; 1922 *III*, 1355; 1923 *III*, 1394 и особенно, Ind. and Eng. Chemistry, 16, 1016 [1924].

² Schryver, C., 1910 *I*, 1366.

³ Porter, Ramsperger, Am. Soc., 47, 79 [1925].

⁴ Vorländer B., 58, 2656 [1925].

он подвергся подробному исследованию со стороны Ирвина.¹ Оказалось, что сироп содержит изменчивые количества воды и много минеральных солей. По внешнему виду и общим свойствам он напоминает продукты, получаемые конденсацией CH_2O при действии разбавленных щелочей, но резко отличается от них отсутствием кетоз. Восстановительная способность сиропа соответствует содержанию 25% глюкозы, но она в значительной степени обуславливается присутствием восстанавливающих несахаристых веществ — большая часть твердого вещества сиропа состоит из несахаристых соединений, содержащих гидроксильные группы. Ирвин считает их за многозначные фенолы, оксикислоты и их лактоны. Судя по количеству метилированных метил-гексозидов, получающихся при метилировании сиропа, этот последний содержит не свыше 10% гексоз; ангидриды и полисахариды типа $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ отсутствуют; вероятно присутствие пентоз. В сиропе присутствуют метоксильные группы (от 9 до 12%), обязанные своим происхождением метилирующему действию формальдегида.

В своих последних работах Бэли² несколько меняет свои первоначальные взгляды; главную роль при ассимиляционном процессе в растениях и в опытах с ультрафиолетовыми лучами он приписывает активированному CH_2O , который в момент своего образования сейчас же полимеризуется в углеводы; небольшое же количество обнаруживаемого обычно формальдегида обязано своим происхождением фотохимическому разложению углеводов. При освещении водного раствора CO_2 в кварцевых трубках ультрафиолетовыми лучами устанавливается фотохимическое равновесие:



причем количество углеводов очень мало. В присутствии восстанавливающих веществ, связывающих выделяющийся кислород, равновесие передвигается вправо; например, в насыщенном растворе $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ в присутствии Fe после освещения обнаружено вещество, восстанавливавшее раствор Бенедикта. При применении суспензии из основных карбонатов Ni и Co Бэли удалось, повидимому, осуществить синтез углеводов также и при действии обычного света; получается незначительное количество гуммиобразной массы, не вполне растворимой в воде; водный раствор показывает реакции Молиша и Рубнера, восстанавливает раствор Бенедикта и при действии Фенилгидразина дает твердый озазон. Восстановительная способность усиливается после гидролиза соляной кислотой; присутствие CH_2O не обнаружено.

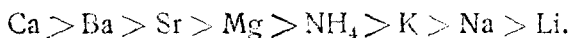
Сходные опыты производили Меццадролли и Гардано,³ которые обнаружили образование формальдегида и очень малых количеств восстанавливающих сахаристых веществ при действии ультрафиолетовых лучей на растворы бикарбонатов щелочных и щелочно-земельных металлов. Выход формальдегида с течением времени увеличивался,

¹ Irvine, Francis, Ind. and Eng. Chemistry, 16, 1019 [1924].

² Proceed. Roy. London. Serie, A., 116, 197, 212, 219. C. 1727 II, 2492 и 2493.

³ Mezzadroli, Gardano, C. 1928 I, 674. Mezzadroli Varetton. C. 1929 I, 1920 II, 413 и 1522.

достигал некоторого максимума, затем падал; он находится также в зависимости от выбора бикарбоната того или другого металла — уменьшается в следующей последовательности:



Раствор NH_4HCO_3 содержит после освещения, кроме формальдегида, еще нитраты, нитриты и следы уротропина.

Затем они нашли, что присутствие мелкоизмельченного Mg или Zn увеличивает выход восстанавливающих веществ при освещении ультрафиолетовыми лучами растворов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ или KHCO_3 ; по видимому Mg и Zn катализируют фотосинтез CH_2O и CO_2 и дальнейшие фотосинтетические реакции и защищают от окисления. В закрытых сосудах выход больше. Остаток от перегонки освещенного раствора восстанавливает фелингову жидкость и дает озазон.

Стокласа¹ сообщает, что ему удалось констатировать образование гексозы при продолжительном (56 час.) действии радиоактивных β - и γ -лучей на CO_2 в присутствии щелочи и гидрата окиси железа. Он предполагает, что радиоактивность K играет важную роль при процессе ассимиляции CO_2 растениями.

При сравнении фотохимических синтезов с природным ассимиляционным процессом необходимо принять во внимание, что в природных условиях лучистая энергия доставляется растениям в виде солнечных лучей, в спектре которых ультрафиолетовых лучей немного и энергия их незначительна; работы Ланглея над распределением энергии в спектре доходящего до нас солнечного света указывают на максимум при длине волны в 600—700 μ . Хлорофилл, служащий растениям оптическим сенсibilизатором и катализатором, поглощает преимущественно красные и оранжевые лучи; он приспособлен для поглощения прямых лучей солнца; рассеянный голубой свет неба поглощается желтыми пигментами, сопровождающими хлорофилл. Водоросли из морских глубин имеют красный цвет — они приспособлены для поглощения сине-зеленого света, пропускаемого водой. Хлорофилл по видимому также защищает уже образовавшиеся сахаристые вещества от фотохимического разложения; он оказывает например такое защитительное действие на сахарозу².

При фотохимических синтезах в лабораториях с помощью ультрафиолетовых лучей можно по видимому осуществить первую фазу ассимиляционного процесса — восстановление CO_2 в CH_2O , но вторая фаза — превращение CH_2O в углеводы — идет, ввиду отсутствия природных энзимов, осуществляющих и регулирующих этот процесс в растениях, сложно и в ином направлении (см. выше); кроме того ультрафиолетовые лучи разрушительно действуют на образовавшиеся углеводы (и CH_2O), защитительные же вещества (хлорофилл) — отсутствуют. Благодаря всем этим обстоятельствам нужно признать, что пока нам не удалось еще успешное воспроизведение природного ассимиляционного процесса вне растительных клеток, но в дальнейшем можно ожидать больших успехов в этом направлении. Громадным шагом вперед было бы нахождение в растениях специ-

¹ Stoklasa, Ztrbl. Zuckerindustrie, 36, 565.

² Beyersdorfer, Hess., B., 57, 1708 [1924].

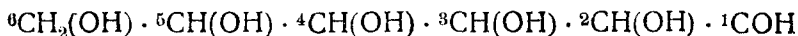
фических энзим, полимеризующих CH_2O в углеводы, и изолирование их; можно надеяться, что с помощью этих энзим удастся осуществить и вне клеток вторую фазу ассимиляционного процесса.

Что касается первой фазы (восстановление CO_2 в CH_2O), то можно сказать, что современная техника в ней не нуждается, а с энергетической точки зрения она даже невыгодна, так как требует затраты очень большого количества энергии: ¹ взамен ее в нашем распоряжении имеются дешевые способы получения формальдегида, например, из угля (через CO и CH_4O) и из земляного газа (CH_4). Сахаристые вещества будут, вероятно, впоследствии получаться именно из этих двух источников; практическое затруднение состоит, главным образом, в нашем неумении изолировать из растений полимеризующие энзимы ² или найти заменяющий их катализатор. Когда это затруднение будет преодолено, то осуществится заветная мечта человечества — питание синтетическими веществами из воздуха, воды и земли ³.

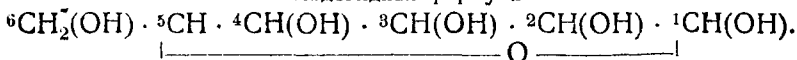
IV. СВОЙСТВА И ХАРАКТЕРНЫЕ РЕАКЦИИ МОНОЗ.

Монозы представляют собою бесцветные кристаллические вещества сладкого вкуса, без запаха, легко растворимые в воде, труднее в спирте; растворы их имеют нейтральный характер ⁴. Некоторые синтетические монозы не получены еще в кристаллическом состоянии, а лишь в виде сиропа или аморфной массы. Не допускают перегонки даже в высоком вакууме (разлагаются).

В химическом отношении свойства их определяются их строением — это альдегидоспирты (альдозы), или кетоноспирты (кетозы) с прямою незамкнутою углеродною цепью, содержащие одну карбонильную и несколько гидроксильных групп, причем карбонильная группа может быть изменена в смысле образования циклического полуацетала; для альдогексоз например возможны две формулы:



Альдегидная формула



Циклическая формула

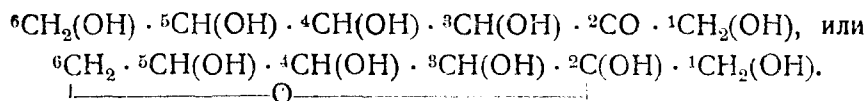
¹ Для восстановления CO_2 в CO требуется 68 200 кал., а для восстановления CO в C — всего лишь 26 100 кал. Образование же CH_4O из CO и H реакция экзотермическая, так же как и его окисление в CH_2O . Окисление CH_4 в CH_2O и CH_2O протекает тоже с выделением тепла.

² Можно отметить первые успешные опыты в этом направлении — Боднара (Bodnar, Roth, Bernauer, Bio. Z. 190, 304 (1927) I; он обнаружил образование сахаристых веществ при действии на формальдегид энзим, заключающихся в листьях.

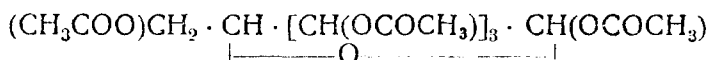
³ Белковое питание может быть, по-видимому, заменено питанием соответствующими аминокислотами; жиры синтезированы уже давно. Впоследствии удастся, вероятно, синтезировать и витамины, или же заменить их синтетическими препаратами, обладающими сходным физиологическим действием.

⁴ Монозы все же являются чрезвычайно слабыми кислотами, хотя это и не указывается обычными индикаторами на водородные ионы. По опытам Михаэлиса (Michaelis, B. 46, 3683) константы диссоциации моноз, определенные по методу концентрационных цепей Нернста, колеблются в пределах от $3,7 \cdot 10^{-13}$ (арабиноза) до $27,8 \cdot 10^{-13}$ (сорбоза); для *d*-глюкозы $k = 6,6 \cdot 10^{-13}$.

При формулировке нижеприводимых реакций мы будем пользоваться обоими типами формул, не упуская однако из виду, что свободные монозы имеют строение циклических полуацеталей (этот пункт будет подробнее разъяснен позднее). Для удобства номенклатуры атомы С в монозах нумеруются, причем за первый считается карбонильный углерод в альдозах (см. выше) и ближайший к карбонильному концевой углерод в кетозах:

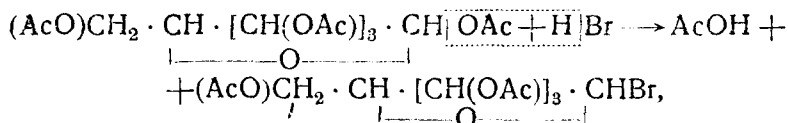


В качестве спиртов монозы способны этерифицироваться; они дают например ацетаты при кипячении с уксусным ангидридом и ZnCl_2 (или уксуснокислым Na), или же при действии уксусного ангидрида и пиридина (при 0°).¹ Число вступающих ацетильных групп соответствует числу спиртовых гидроксильных; ацетаты имеют строение циклических полуацеталей. *d*-Глюкоза, например, дает при ацетилировании смесь стереоизомерных пентаацетатов α и β следующего строения:



Оба кристалличны (иглы); α имеет т. пл. $111-112^\circ$, β — т. пл. 134° .

Особое положение одной из ацетильных групп (у 1-го С) дает себя знать в ее особой подвижности, склонности к реакциям замещения; она легко замещается например атомами галоидов при действии раствора HBr или HI в ледяной уксусной кислоте, или же при действии жидкого HCl с образованием соответствующих ацетогалогеноз², α и β пентаацетаты глюкозы дают например с HBr β -ацетобромглюкозу:



где $\text{Ac} = \text{CH}_3\text{CO}$ (ацетильная группа).

Эта ацетобромглюкоза, кристаллизующаяся в иглах с т. плавл. $88-89^\circ$, впервые была получена прямым действием ацетилбромид CH_3COBr на глюкозу³.

Шлюбах⁴ получил левовращающую ацетохлорглюкозу, изомерную с обычной правовращающей. Как известно, Э. Фишер и Армстронг еще в 1901 г. описали левовращающие ацетохлор- и ацетобромглюкозы, но при повторении этих опытов через 10 лет Э. Фишер уже не смог их воспроизвести — получились лишь право-

¹ E. Fischer, B., 26, 2404 [1893], 42, 2776 [1909]; Behrend, A. 331, 359 [1904]; 353, 109 (1907).

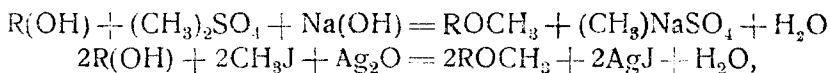
² E. Fischer, H. Fischer, B., 43, 2521 [1910]; E. Fischer, Zemplen. ibid, 2536, E. Fischer, B., 44, 1898 [1911].

³ Königs, Knorr., B., 34, 957 [1901]; Colley, ibid. 3205.

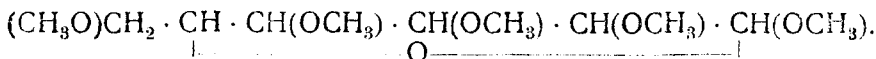
⁴ Schlubach, B., 59, 840 (1926), см. также Percy Brigl, Keppler., ibid. 1588.

вращающие изомеры. Шлюбах действовал на обыкновенную β -ацетобром-глюкозу AgCl и получил кристаллическую левовращающую ацетохлорглюкозу (т. пл. $99-100^\circ$, уд. вращение -24°), которая в растворах очень легко превращается в обычную ацетохлорглюкозу (т. пл. 74° , уд. вращение $+165,8^\circ$). Фишер отнес к β -ряду правовращающую ацетохлорглюкозу, так как при действии Ag_2CO_3 и метилового спирта она дает β -метил-глюкозид; на основании правил Гудсона (см. ниже, гл. XIII) следует, однако, причислить обычные правовращающие ацетохлор- и ацетобромглюкозы к α -ряду, а левовращающие — к β -ряду; образование β -метилглюкозида из правовращающей ацетобромглюкозы обуславливается, вероятно, явлением обращения Вальдена.

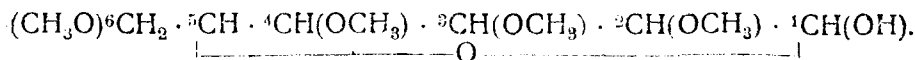
Спиртовые группы моноз способны также к образованию простых эфиров, например метилируются при обработке диметилсульфатом $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ в щелочном растворе¹ или при действии CH_3J и Ag_2O :



в последнем случае карбонильная группа должна быть предварительно защищена от окислительного действия Ag_2O превращением монозы в метилглюкозид (см. ниже). Глюкоза дает, например, смесь стереоизомерных α - и β -метилглюкозидов тетраметилглюкозы:



Метоксильная группа, стоящая у 1-го C, связана непрочно и легко отщепляется при действии кислот с образованием 2, 3, 4, 6-тетраметилглюкозы:



Метилдериваты моноз оказались обладающими многими весьма ценными качествами: перегоняются без разложения в высоком вакууме и могут быть разделены дробной перегонкой, если имеется их смесь, и очищены; многие из них хорошо кристаллизуются, те же, которые не кристаллизуются сами, дают кристаллические глюкозиды или анилиды и благодаря этому тоже могут быть изолированы в чистом виде и идентифицированы. Метилированные монозы оказались в последнее время в руках английских химиков (Ирвин и его школа) весьма ценные услуги при определении строения полисахаридов, о чем подробнее будет сказано ниже в соответствующих главах.

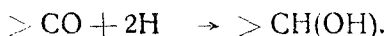
В качестве спиртов монозы дают со щелочами и с гидратами окисей щелочно-земельных металлов, например с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Sr}(\text{OH})_2$, алкоголяты, так называемые сахара ты².

Присутствие в монозах карбонильных групп наряду с гидроксильными обнаруживается при целом ряде реакций:

¹ Haworth, Soc. 107, 8 [1915].

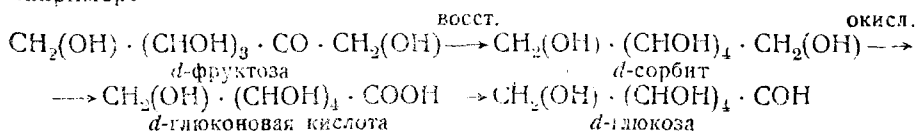
² О сахара ты — см. например Mackenzie, Quin. Soc. [1929] 951; Hirsch, Schlögl's Ztschr. physical. Chem. Abt. A. 141 337 [1929].

1. При действии амальгамы натрия на водные растворы моноз они восстанавливаются и дают соответствующие многозначные спирты, причем карбонильная группа превращается в спиртовую:



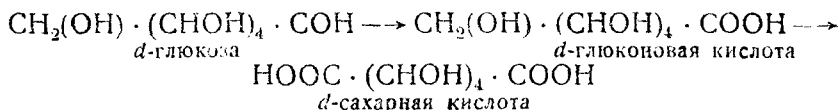
Глюкоза дает таким образом сорбит, манноза — маннит, галактоза — дульцит и т. д.

Восстановление кетоз в многозначные спирты делает возможным переход от кетоз к альдозам, так как спирты эти дают при окислении монокарбоновые кислоты, лактоны которых восстанавливаются амальгамою Na в альдозы (реакция Э. Фишера, см. ниже); например:



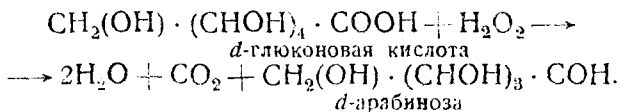
Многозначные спирты могут быть и прямо превращены в альдозы — окислением бромом или HNO_3 . При биохимическом же окислении этих спиртов с помощью бактерий (*Bact. xylinum*) получаются кетозы — переход от альдоз к кетозам.

2) При окислении альдозы дают сначала, вследствие окисления альдегидной группы в карбоксильную, монокарбоновые, а затем и дикарбоновые кислоты — благодаря окислению концевой спиртовой группы в карбоксил; например:

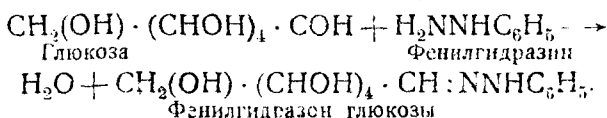


От легкой окисляемости моноз зависит их восстановительная способность: они восстанавливают Ag из аммиачных растворов окиси серебра с образованием Ag-зеркала, восстанавливают фелингову жидкость и т. д.; на этом основано количественное определение моноз (см. ниже).

Окисление моноз в монокарбоновые кислоты позволяет произвести переход от высших альдоз к низшим с помощью реакции Руффа¹. Са-соль монокарбоновой кислоты окисляют перекисью водорода в присутствии FeSO_4 ; например:

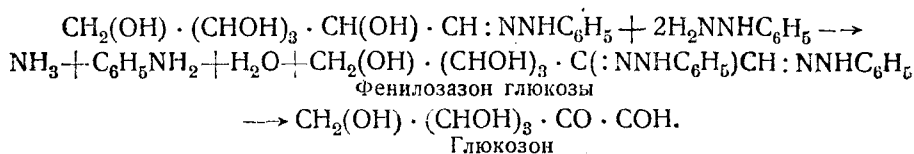


3. При действии фенилгидразина монозы дают сначала, как все альдегиды и кетоны, фенилгидразоны, например:

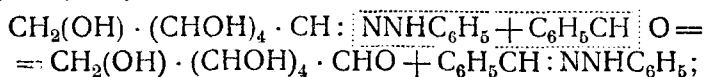


¹ O. Ruff, B., 32, 3672 [1893].

При дальнейшем действии фенилгидразина происходит окисление спиртовой группы у 2-го С в карбональную с одновременным восстановлением одной молекулы фенилгидразина в анилин и NH_3 ; образовавшаяся карбонильная группа реагирует со второй молекулой фенилгидразина с отщеплением воды и образованием фенилозона¹.



Фенилгидразоны бесцветны и большею частью легко растворимы; для маннозы характерен трудно растворимый фенилгидразон, чем она отличается от других гексоз. Монозы могут быть получены обратно из гидразонов, действуя на их спиртовый раствор формальдегидом или бензальдегидом при нагревании с обратным холодильником², например:



образуется свободная моноза и фенилгидразон альдегида. Можно производить также расщепление гидразонов действием дымящей соляной кислоты на холоду³.

Легче изолируются и поэтому чаще применяются для выделения и идентифицирования моноз различные замещенные гидразоны, получаемые при действии на монозы *p*-бромфенилгидразином⁴ $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NHNH}_2$ или *p*-нитрофенилгидразином⁵ $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHNH}_2$; применяется также β -нафтилгидразин⁶ $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHNH}_2$, бензилфенилгидразин⁷ $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NHNH}_2$ и т. д.⁸

Фенилозозоны представляют собой желтые кристаллические вещества, трудно растворимые в воде; получают их весьма просто — нагревают на водяной бане раствор монозы со смесью растворов хлористоводородного фенилгидразина и уксуснокислого Na, причем озозон выделяется в виде тонких желтых игл⁹. Эта реакция, найденная Э. Фишером, послужила в его руках средством для распознавания и разделения моноз и играет важную роль в химии углеводов.

¹ E. Fischer, B., 17, 579 [1884] 20, 821 [1887], 23, 2117 [1890], 41, 77 [1908].

² Herzfeld, B., 28, 442 [1895]; E. Fischer, A., 288, 145 [1895], Ruff, Ollendorff, B., 32, 3236 [1899].

³ E. Fischer, Tafel, B., 20, 2569 [1887]; E. Fischer, Hirschberger, B., 21, 1806 [1888].

⁴ E. Fischer, Piloty, B., 24, 4221 [1891].

⁵ Reclaire, B., 41, 3665 [1908]; 42, 1424 [1909].

⁶ Van Ekenstein, Lobry de Bruyn, B., 35, 3082 [1902]; Hilger, Rothenfusser, B., 35, 1841, 4444 [1902].

⁷ Ruff, Ollendorff, B., 32, 3235 [1899].

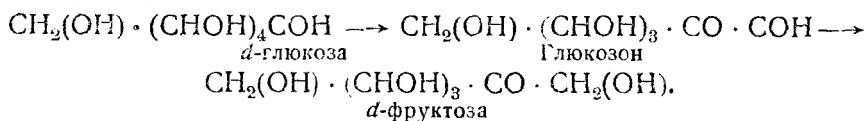
⁸ См. монографию: Van der Haar: Monosaccharide und Aldehydsäuren, Berlin [1920], стр. 240 и сл.

⁹ Фенилозозон глюкозы имеет т. пл. 205°. О самопроизвольном превращении фенилгидразона глюкозы в озозон в уксуснокислых растворах — см. Butler, Cretcher, Am. Soc. 51, 3161 [1929].

При нагревании с соляною кислотою озазоны отщепляют две молекулы фенолгидразина и дают так называемые озоны, белые аморфные вещества, по своему строению являющиеся кетоальдегидами с группой $-\text{CO}-\text{CONH}$. При восстановлении Zn -пылью и уксусной кислотой озоны превращаются в соответствующие кетозы

$$-\text{CO}-\text{CONH} + 2\text{H} \rightarrow -\text{CO}-\text{CH}_2(\text{OH}).$$

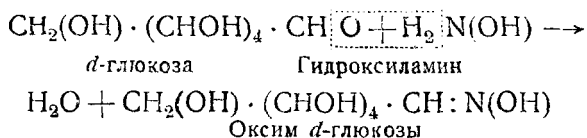
Эта реакция представляет переход от альдозы к кетозам например, *d*-глюкоза может быть превращена таким образом в *d*-фруктозу:



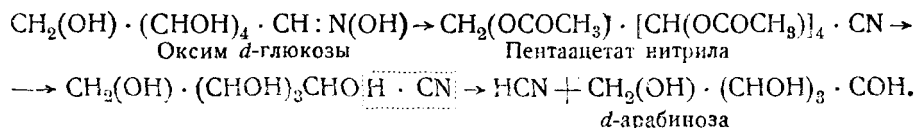
Нужно заметить, что озоны можно получать также непосредственным окислением моноз — перекисью водорода в присутствии солей закиси железа¹.

Некоторые монозы (пара альдоз и соответствующая им кетоза) дают один и тот же фенолозозон, например *d*-глюкоза, *d*-манноза и *d*-фруктоза. Альдозы, дающие попарно один и тот же озазон, называются э примерными (см. ниже).

4. При действии гидроксилamina альдозы дают соответствующие оксимы, с помощью которых возможен переход к низшим альдозам — реакция Воля² например:



При действии уксусного ангидрида оксим отщепляет воду и превращается в ацетилованный нитрил, который при обработке аммиачным раствором окиси серебра отщепляет HCN и ацетильные группы с образованием соответствующей альдозы, содержащей на один атом C меньше, чем исходная альдоза:



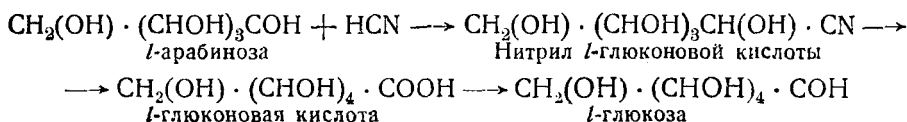
¹ Morrell, Crofts, Soc., 75, 786 [1899]; 77, 1219 [1900]; 81 666 [1902].

² Wohl, B., 26, 730 [1893].

Цемплен и Кис (Zemplen, Kiss). В. 65, 165 [1927] сравнивали экспериментально достоинства различных способов укорочения цепей моносахаридов: 1) способ Воля (через оксимы), 2) способ Руффа (окисление Са солей альдоновых кислот перекисью водорода), 3) способ Веермана (действие Br и NaOH на амиды альдоновых кислот), 4) способ Гербе (кипячение окисных ртутных солей альдоновых кислот), 5) способ Цемплена (действие NaOCH_3 на ацетилированные нитрилы). Из 100 г *d*-глюкозы они получили следующие количества *d*-арабинозы: по (1) — от 6 до 7 г, по (2) и (4) от 16 до 17 г, по (3) — 19 г, по (5) — 33 г. Числа эти указывают на значительные преимущества способа Цемплена.

5. Присоединение HCN с образованием оксинитрилов—реакция, свойственная всем альдегидам и кетонам; Килиани¹ применил ее к монозам, а Э. Фишер² воспользовался ею для синтеза высших моноз из низших.

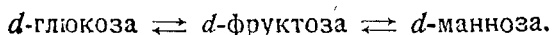
При действии безводной синильной кислоты на альдозу в закрытых сосудах в течение 24 час. при 50—60° получается оксинитрил, дающий при последующем омылении соответствующую оксикарбоновую кислоту; например:



Э. Фишер нашел, что лактоны этих кислот восстанавливаются в соответствующие альдозы при действии амальгамы Na. Образование лактонов происходит при кипячении водных растворов кислот, причем получается смесь лактона и свободной кислоты. Во время восстановления поддерживают слабокислую реакцию раствора, нейтрализуя время от времени образовавшийся NaOH прибавлением H₂SO₄; это необходимо делать, так как при действии свободных щелочей лактоны превращаются в соли оксикислот, не восстанавливающиеся в альдозы.

Реакция эта принесла большую пользу при разработке химии углеводов: с одной стороны, она помогла выяснению конфигурации моноз, т. е. их пространственных формул (стереоформул), а с другой стороны, позволила синтезировать монозы с большим числом атомов С, чем у природных моноз—гептозы C₇H₁₄O₇, октозы C₈H₁₆O₈, нонозы C₉H₁₈O₉, декозы C₁₀H₂₀O₁₀.

6. При действии разбавленных щелочей альдозы превращаются в свои эпимеры и в соответствующую кетозу; в растворе получается химическое равновесие трех моноз³, например:



Ли Льюис⁴ исследовал действие щелочей на маннозу и нашел условия, при которых ее превращение в глюкозу и фруктозу происходит с образованием минимального количества сахариновых кислот (действие 0,035—норм. раствора Ca(OH)₂ в течение 200 ч. при 35°; состав смеси в состоянии равновесия оказался следующим: 71,7% маннозы, 8,9% глюкозы, 16,9% фруктозы и 2,5% сахариновых кислот. Исходя же из глюкозы получается смесь 63,5% глюкозы, 31% фруктозы и 2,5% маннозы.

Данилов, Венус-Данилова и Шантарович⁵ нашли, что при нагревании глюкозы с пиридином или хинолином до 120—125°, она пре-

¹ Kiliani, B., 10, 3029 [1877].

² E. Fischer, B., 22, 2204 [1889].

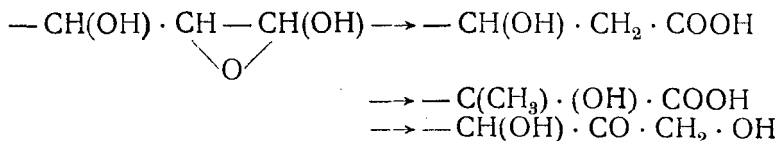
³ Lobry de Bruyn, Alberda van Ekenstein, R., 14, 203 [1895]; 16, 257, 262, 274, 282 [1897]; 19 9 [1900].

⁴ Lee Lewis, Wolfram. Am. Soc., 50, 837 [1928]; Lee Lewis, Greene, ibid. 2813.

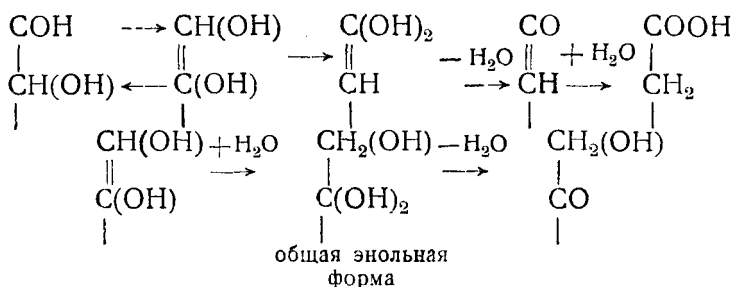
⁵ B., 63, 2269 [1930].

вращается, отчасти, во фруктозу, но без образования маннозы и кислот; фруктоза тоже превращается, отчасти, в глюкозу при тех же условиях.

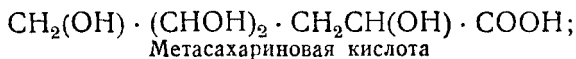
Лобри де-Брюин и Ван-Экенштейн объясняют взаимные превращения моносахаридов и их изомеризацию в сахариновые кислоты расщеплением кислородных мостиков, например:



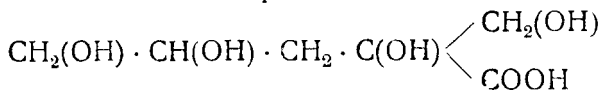
Неф объясняет эти перегруппировки промежуточным образованием энольной формы



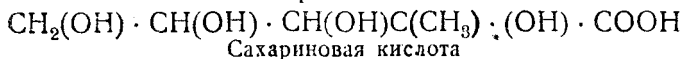
7. При действии концентрированных щелочей монозы разлагаются с побурением; из гексоз и пентоз образуются среди других продуктов (*dl*)-молочная кислота и различные сахариновые кислоты (из гексоз—с 6 атомами С. из пентоз—с 5), например ¹



Метасахариновая кислота

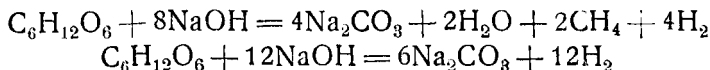


Изосахариновая кислота



Сахариновая кислота

При сплавлении со щелочами происходит полное разрушение молекул сахаристых веществ с выделением водорода, CH_4 и CO_2



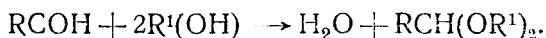
По наблюдениям Фрей и Отто ² разложение глюкозы и фруктозы на 90% идет по первому уравнению.

8. При нагревании с безводными спиртами, содержащими небольшое количество HCl , образуются с отщеплением воды алкил-

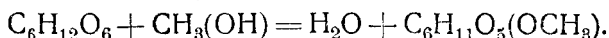
¹ Nef, A., 357, 301 [1907]; 376, 1 [1910].

² Fry, Otto, Am. Soc., 50, 1138 [1928].

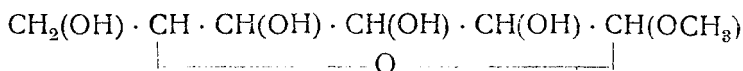
глюкозиды ¹, HCl действует при этом каталитически. Реакция эта аналогична образованию ацеталей простых альдегидов:



d-глюкоза дает с метиловым спиртом и HCl смесь трех изомерных метилглюкозидов: α , β и γ .

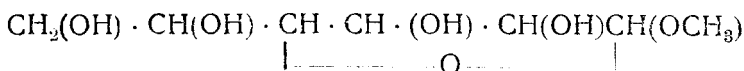


Метилглюкозидам α и β соответствует одна и та же структурная формула циклических ангидридов полуацеталей с кислородным мостиком 1,5:



они стереоизомерны между собою (различное пространственное расположение Н и (ONCH₃) у первого атома С).

Что касается γ -метилглюкозида, то он является уже не стереоизомером, а структурным изомером первых двух глюкозидов: у него иное положение кислородного мостика: (1,4), а не (1,5):



Он тоже должен существовать в двух стереоизомерных формах (асимметрия 1-го атома С), которые, однако, до сих пор не удалось еще изолировать, так как глюкозид этот не получен еще в кристаллическом виде (сироп).

Алкилглюкозиды бесцветны и большею частью хорошо кристаллизуются, некоторые без разложения перегоняются в вакууме. Они не показывают уже типичных альдегидных реакций, не реагируют с фенилгидразином, но восстанавливают фелингову жидкость и т. д. При действии разбавленных кислот глюкозиды претерпевают гидролитическое расщепление на спирт и монозу, также при действии энзим: α -глюкозиды гидролизуются α -глюкозидазой инвертина, а β -глюкозиды β -глюкозидазой эмульсина.

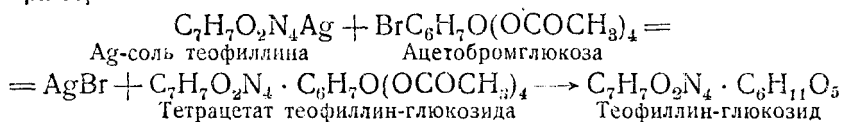
Для приготовления глюкозидов существуют и другие способы, кроме вышеприведенного. Их можно получать например биохимически ², действуя энзимами (α -глюкозидазой или β -глюкозидазой) на спиртовые растворы моноз; способ этот приложим лишь к некоторым природным монозам (*d*-глюкозе, *d*-маннозе, *d*-галактозе и *d*-фруктозе). Самый же общий способ получения глюкозидов состоит в действии ацетогалогеноз на Ag-соли фенолов, тиофенолов, пуринов, на фенолы в присутствии хинолина, на спирты в присутствии Ag₂O и т. д. ³. При этом сначала образуются хорошо кристаллизующиеся ацетилированные глюкозиды, из которых

¹ E. Fischer, B., 26, 2400 [1893]; 28, 1145 [1895]; 47, 1980 [1914].

² Bourquelot, Bridel, A. ch. [8], 29, 145 [1913].

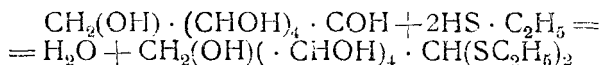
³ E. Fischer Delbrück, B., 42, 1476 [1909]; E. Fischer, Helferich, A., 383, 68 [1911]; B., 47, 210 [1914]; E. Fischer, ibid. 1377, 3193; E. Fischer, Mechel, B., 49, 2813 [1916]; Helferich, Kühlewein, B., 53, 17 [1920]. Новый способ получения глюкозидов с помощью меркапталей моноз — см. Pacsu, B., 58, 509 [1925].

сами глюкозиды получают омылением баритовой водой или NH_3 .
Например:



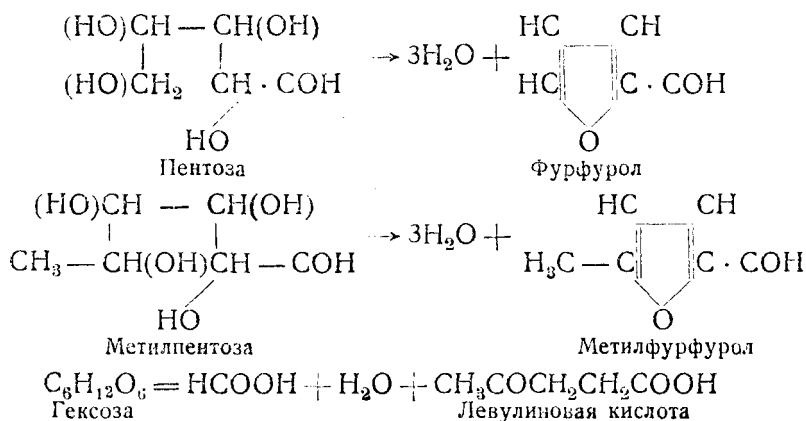
9. Под влиянием HCl монозы конденсируются не только со спиртами, но и с меркаптанами, альдегидами и кетонами.

С этилмеркаптаном глюкоза дает например меркапталь:



При конденсации с альдегидами и кетонами в реакцию вступают одна или две молекулы альдегида или кетона. С ацетоном глюкоза дает, например, моноацетони диацетон-глюкозу¹.

10. При нагревании с разбавленными кислотами, например при кипячении с 12-процентной соляной кислотой, пентозы дают фурфурол, перегоняющийся с водяным паром, метилпентозы — метилфурфурол, а гексозы — левулиновую кислоту (наряду с гуминовыми веществами).



Фурфурол представляет собой бесцветную жидкость с температурой кипения 162° , легко перегоняющаяся с водяным паром; для него характерны трудно-растворимые продукты конденсации с различными соединениями, например с флороглюцином, на чем основано количественное определение пентоз; от этого же зависит и качественная реакция на пентозы — вишневокрасное окрашивание при нагревании с флороглюцином и HCl .

В последнее время фурфурол получил широкое применение в технике, раньше же он был лишь лабораторным препаратом, при-

¹ Schiff, A. 244, 19 [1888]; E. Fischer, B. 28, 1165 и 2496 [1895]; Freudenberg Doser, B., 56, 1243 [1923]; Freudenberg, Hixon, ibid., 2119; Svanberg, Josephson B., 57, 297 [1924]; Pacsu, ibid., 349; Irvine, Patterson, Soc. 121, 2146 [1922]; Levene Meyer, Journ. Biol. Chem., 57, 317 [1923]; Heinz Ohle, B., 58, 2577, 2588, 2590, 2593 [1925]; Freudenberg Raschig, B., 60, 1633 [1927]; 62, 373 [1929]; Ohle, Spencker, B., 59, 1836 [1926].

том дорогим¹. Удешевление его объясняется тем, что его начали готовить в заводском масштабе из малоценных материалов, например, из оболочек зерен овса, которые получают в виде отброса при его шастании; оболочки эти содержат 32—35% пентозанов, 35% целлюлозы и 10—12%₀ личника. Их нагревают в закрытых котлах (давление 4 атм.) с 5-процентным раствором серной кислоты, образовавшийся фурфурол отгоняют с водяным паром; он образуется при этом за счет разложения пентоз, получающихся при гидролизе пентозанов.

Выпущенный на рынок по дешевой цене, фурфурол сейчас же нашел применение в самых разнообразных областях: для приготовления искусственных смол (типа бакелита) конденсацией с фенолами, для предохранения дерева от гниения, для придания аромата табаку, для приготовления красок для обуви, как хороший растворитель нитроцеллюлозы при изготовлении лаков и т. п. Некоторые производные его обладают приятным запахом и применяются в парфюмерии. Гидрофурамид употребляют для предохранения семян зерновых хлебов и свеклы от вредных грибков, так как он медленно разлагается и продукты его разложения убивают грибки.

У нас, в Союзе, организуется фабричное изготовление фурфурола из подсолнечной лузги, которая не находила до сих пор никакого применения.

Метилфурфурол (жлкость с т. кип. 187°) сходен с фурфуролом и дает сходные продукты конденсации с фенолами и другими веществами.

Промежуточным продуктом образования левулиновой кислоты из гексоз является оксиметилфурфурол², который особенно легко получается из кетогексоз³.

V. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА МОНОЗЫ.

Из многочисленных качественных реакций на монозы мы приведем для краткости лишь главнейшие, наиболее часто употребляемые.

1. Восстановление щелочных растворов солей тяжелых металлов: образование Ag-зеркала при прибавлении раствора монозы к аммиачному раствору окиси серебра (лучше в присутствии NaOH), осаждение красной закиси меди Cu_2O при кипячении с фелинговой жидкостью⁴, образование черного осадка при нагревании с щелочным раствором окиси висмута (проба Аллин-Ниландера) и т. д. Положительный результат этих реакций убедителен только в том случае, если кроме моноз в растворе не присутствуют другие восстанавливающие вещества.

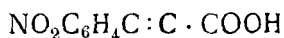
¹ До 1922 г. он стоил, например в САСШ от 16 до 75 долларов за килограмм, в июле же 1931 г. его цена упала до 0,20 дол. См. напр. Killefer, Ind. and Eng. Chem. 18, 1217 [1926].

² Pummerer, Gump, B., 56, 999 [1923].

³ Van Ekenstein, Blanksma, B., 43, 2355 [1910].

⁴ Предложено много рецептов для приготовления фелинговой жидкости; например к раствору 70 г кристаллического медного купороса в 1 л воды прибавляют равный объем щелочного раствора сегнетовой соли, содержащего в 1 л 350 г этой соли и 260 г КОН.

2. На восстанавливающем действии моноз основывается и цветная реакция образования синего индиго при нагревании со щелочным раствором *o*-нитрофенилпропиоловой кислоты:



3. Образование гидразонов и озаонов при действии фенилгидразина или других гидразинов. Реакция позволяет не только обнаруживать присутствие моноз, но и выделять их и идентифицировать.¹

4. Цветная реакция Молиша: к испытуемому раствору прибавляют 1—2 капли 15—20-процентного спиртового раствора α -нафтола и затем приливают чистой концентрированной H_2SO_4 ; при слабом нагревании наблюдается в случае присутствия моноз фиолетовое окрашивание.

Кроме этих общих всем монозам качественных реакций существуют еще реакции специальные для известных групп сахаристых веществ, например группа реакций, позволяющих различать альдозы и кетозы:

1. Реакция Э. Фишера на альдозы:² к 2 см³ испытуемого раствора прибавляют 0,2 г резорцина, насыщают при охлаждении HCl -газом, оставляют стоять 12 час., разбавляют водой, прибавляют раствор NaOH и несколько капель фелинговой жидкости и нагревают; альдозы дают при этом красно-фиолетовое окрашивание. Эту же реакцию показывают впрочем также некоторые ди- и полисахариды.

2. Кетозы отличаются от альдоз тем, что они не так легко окисляются. Например при действии бромной воды их восстановительная способность по отношению к фелинговой жидкости не меняется, у альдоз же она исчезает.³ Точно так же при действии 32-процентной азотной кислоты при обыкновенной температуре кетозы не изменяются, а альдозы окисляются в соответствующие кислоты.⁴

3. По Нейбергу⁵ метилфенилгидразин $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}\cdot\text{NH}_2$ дает озаоны только с кетозами, с альдозами же получаются лишь бесцветные гидразоны.

Реакции, свойственные пентозам:

1. Пентозы дают вишневокрасное окрашивание при нагревании с флороглюцином и HCl ; оно наблюдается впрочем также в присутствии глюкуроновой кислоты, что имеет значение например при

¹ О разделении и идентифицировании моноз с помощью гидразонов см. в монографии: van der Haar: *Monosaccharide und Aldehydsäuren*, Berlin 1920, стр. 240 и сл.; таблица температуры плавления гидразонов различных моноз приведена также в книге: Hans Meyer, *Lehrbuch der organisch-chemischen Methodik*, Band I, стр. 589 (Berlin 1922). Макень (Maquenne, С. г., 112, 799) предложил для характеризования важнейших сахаристых веществ пользоваться относительным весом образовавшихся озаонов, ведя реакцию при определенных условиях; им составлена табличка, указывающая вес озаона (высушенного при 110°), получающегося из 1 г различных моноз и полиоз, обладающих активными альдегидными группами.

² В., 27, 1360 [1894].

³ Nef, A., 403, 209 [1914].

⁴ Kiliani, В., 54, 456 [1921]; 55, 75 [1922].

⁵ Neuberg, В., 45, 1853 [1912].

исследованиях мочи: в этом случае пользуются реакцией Биали с орсином.

2. К исследуемой жидкости, нагретой до кипения, прибавляют солянокислый раствор орсина, содержащий FeCl_3 (раствор Биали): пентозы дают зеленое окрашивание.

3. При кипячении пентоз с соляной кислотой отгоняется фурфурол, который легко обнаруживается в дистиллате бумажкою, смоченною раствором уксусно-кислого анилина—получается великолепное красное окрашивание. Метилфурфурол, образующийся из метилпентоз, окрашивает анилиновую бумажку в желтый цвет.

Реакции, свойственные гексозам:

1. Образование левулиновой кислоты при кипячении гексоз с 20-процентной соляной кислотой.¹ Левулиновую кислоту изолируют в виде Zn-или Ag-соли.

2. Реакция Селиванова:² красное окрашивание при нагревании с резорцином и соляной кислотой.

Кроме этих групповых реакций известны также частные реакции, характерные для отдельных моноз. Для галактозы например характерно образование трудно растворимой слизиевой кислоты при упаривании раствора с HNO_3 ; при такой же обработке глюкоза превращается в легко растворимую сахарную кислоту, дающую трудно растворимую K-соль; ксилоза характеризуется трудно-растворимой двойной Cd-солью ксилоновой кислоты $(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_6)_2\text{Cd} + \text{CdBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, которая получается при окислении ксилозы бромной водой в присутствии CdCO_3 , и т. д.

Характерную цветную реакцию на фруктозу нашел недавно Эккерт:³ к нескольким мг порошка исследуемого вещества прибавляют несколько капель 8-процентного раствора NaOH и 0,5 г твердого NaOH ; через полминуты вокруг щелочи появляется кроваво-красная окраска, постепенно вся жидкость делается кроваво-красной. Другие сахаристые вещества остаются бесцветными, или делаются желтыми.

VI. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОНОЗ.

Общий метод количественного определения моноз основан на их способности восстанавливать при кипячении фелингову жидкость с образованием осадка нерастворимой закиси меди Cu_2O . Восстановительная способность эмпирически определена для различных моноз, но вообще она несколько меняется для одной и той же монозы в зависимости от внешних условий, почему и нужно при пользовании этим способом точно придерживаться рецептов в отношении концентрации растворов, продолжительности нагревания и т. д.⁴ Предложено много видоизменений этого метода; одни основаны на взвешивании отфильтрованного высушенного осадка Cu_2O ⁵ или Cu , полученной

¹ Tollens, Wehmer, A., 243, 333 [1888].

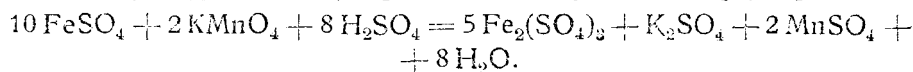
² B., 20, 181 [1887].

³ Ekkert C., I, 1590 [1929].

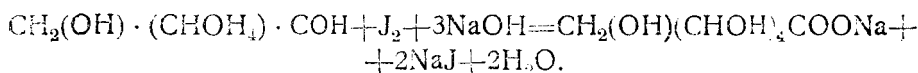
⁴ Подробнее см. в книге: Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten. 3. Auflage, стр. 583—611.

⁵ Ambühl, Chz., 21, 138 [1897].

восстановлением закиси водородом¹ или CuO , полученной окислением закиси,² другие основаны на объемном определении избытка невосстановленной окиси меди — прибавляют KJ и титруют выделившийся под тиосульфатом;³ или титруют, определяя объем раствора монозы, потребный для осаждения всей меди из 50 см^3 фелинговой жидкости.* Весьма употребителен в настоящее время способ Бертрана:⁵ на отфильтрованную закись меди действуют раствором сернокислой окиси железа и затем титруют образовавшуюся соль закиси железа раствором марганцово-калиевой соли:



Вильштеттер и Шудель⁶ выработали способ объемного иодометрического определения альдоз; при действии иода на альдозы в щелочном растворе количественно происходит их окисление в соответствующие альдоновые кислоты, причем на 1 молекулу альдозы затрачиваются 2 атома иода:



При соблюдении известных условий кетозы не изменяются при такой обработке, благодаря чему является возможность количественно определять альдозы в присутствии кетоз, например, глюкозу в инвертированном сахаре.

Если имеется раствор какой-либо одной монозы, то содержание ее можно определить поляриметрически, зная ее удельное вращение и измеряя вращение раствора.

Для количественного определения пентоз пользуются образованием фурфурола при кипячении их с 12-процентой соляной кислотой;⁷ перегнавшийся с водяным паром фурфулол конденсируют, прибавляя к дистиллату солянокислый раствор флороглюцина; на следующий день отфильтровывают выделившийся нерастворимый продукт конденсации фурфурола с флороглюцином, высушивают его и взвешивают. Эмпирически составлены таблицы, по которым можно судить о количестве арабинозы или ксилозы по весу полученного флороглюцида. Если присутствовали и метилпентозы, то полученную смесь флороглюцидов извлекают кипящим спиртом, в котором растворяется лишь флороглюцид метилфурфурола.⁸

Наряду с флороглюцином применяются и другие вещества, тоже

¹ Allihn, Journ. pr. Ch., II, 22, 55 [1880].

² Prager, Z. ang., 7, 520 [1894].

³ Lehmann, C., 1910 I, 1812. Schoorl, Chemisch. Weekblad, 12, 481 [1915].

⁴ Soxhlet, Journ. pr. Ch. II, 21, 227 [1889].

⁵ Bertrand, Bl., (4), 35, 1285 [1906].

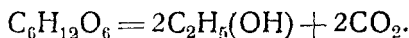
⁶ Willstätter, Schudel, B., 51, 780 [1918], Auerbach, Bodländer, Z. ang., 36, 602 [1923].

⁷ Tollens, B., 21, 2150 [1888]; 23, 1751 [1890]; 24, 695, 3579 [1891]; 25, 2912 [1892]; C., 1911, I, 427.

⁸ Tollens, Ishida, C., 1911, II, 794:

дающие с фурфоролом нерастворимые в воде продукты конденсации: пирогаллол, барбитуровая кислота, фенилгидразин и др.

Для природных гексоз (*d*-глюкозы, *d*-фруктозы, *d*-маннозы *d*-галактозы) применим биохимический способ количественного определения: исследуемые растворы подвергают спиртовому брожению и судят о количестве присутствовавшей гексозы по объему выделившейся CO_2 , или по потере в весе:



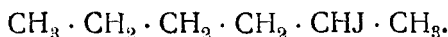
Способ этот применяют например при исследованиях патологической мочи.

Галактоза может быть количественно, хотя и не вполне точно, определена окислением азотной кислотой в трудно растворимую слизевую кислоту (1 ч. слизиной кислоты растворяется в 300 ч. воды при 14° и в 60 ч. при 100°).

В новейшее время предложено несколько методов микроанализа для количественного определения восстанавливающих сахаристых веществ.¹

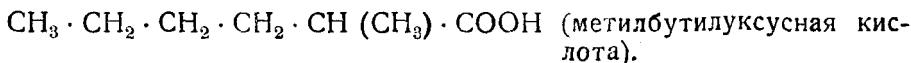
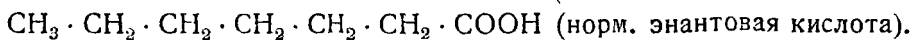
VII. СТРОЕНИЕ МОНОЗ.

Присутствие прямой углеродной цепи в молекулах всех природных моноз (за исключением апиозы) доказывается тем, что многозначные спирты, получающиеся при их восстановлении, дают нормально вторичные иодиды при нагревании с HI ; из гексоз получается таким образом (через гекситы) нормальный вторичный гексилиодид.



Присутствие карбонильной группы обнаруживается при реакциях с фенилгидразином, гидроксиламином, с HCN , при восстановлении и окислении и т. д. (см. выше).

Положение карбонильной группы в углеродной цепи может быть определено реакцией с HCN ; получающиеся при омылении оксинитрилов оксикислоты дают при восстановлении с помощью HI соответствующие насыщенные монокарбоновые кислоты жирного ряда. Из *d*-глюкозы получается например нормальная энантовая кислота, а из *d*-фруктозы метилбутилукусная кислота:



Это указывает на положение карбонильной группы — концевое у глюкозы, и по соседству с концевым атомом C у фруктозы.

Присутствие спиртовых гидроксильных групп доказывается реакциями ацетилирования, метилирования и т. д. (см. выше). Определение количества вступивших ацетильных или метоксильных групп дает возможность судить о числе (OH) в молекулах моноз; в большинстве природных моносахаридов число (OH) равняется числу углеродных ато-

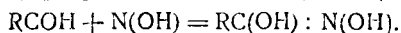
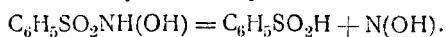
¹ См. напр. Niederl, Müller, Am. Soc. 51, 1356 (1929); там же указана довольно обширная литература по этому вопросу.

ной группы, очевидно содержащейся в них в измененной, скрытой форме, не препятствующей ее проявлению при более энергичных реакциях; циклическая формула как раз выражает эти свойства моноз, содержа карбонильную группу в виде циклического полуацетала.

С другой стороны, при приготовлении различных замещенных моноз было замечено, что вещества эти часто получаются в двух изомерных формах, обозначаемых обычно буквами α и β ; получены например α - и β -пентаацетаты глюкозы, α - и β -глюкозиды и т. д. (см. выше); эти факты являются уже прямым подтверждением циклической формулы. В своих классических работах Э. Фишер пользовался поэтому формулой Толленса для дериватов моноз, употребляя альдегидные и кетонные формулы для свободных моноз.

Явления мутаротации точно также указывают на циклическую формулу моноз. Липпманн Лобри де Брюин и др. объясняли мутаротацию присутствием лишнего асимметрического С, допуская, что каждая моноза может существовать в двух стереоизомерных формах, обладающих различным удельным вращением и взаимно превращающихся в растворах. Такие диастереоизомерные формы моноз были действительно получены затем в свободном состоянии; их обозначают буквами α и β . Оказалось, что они обладают различными свойствами и в растворах взаимно превращаются до некоторого состояния равновесия, отвечающего окончательному вращению раствора. Например, обычная *d*-глюкоза — α -форма и имеет уд. вращение $+113^\circ$, а уд. вращение β -формы $+19^\circ$; уд. вращение растворов α -формы постепенно уменьшается, а β -формы постепенно увеличивается, при том в обоих случаях до одной и той же величины $+52,5^\circ$.

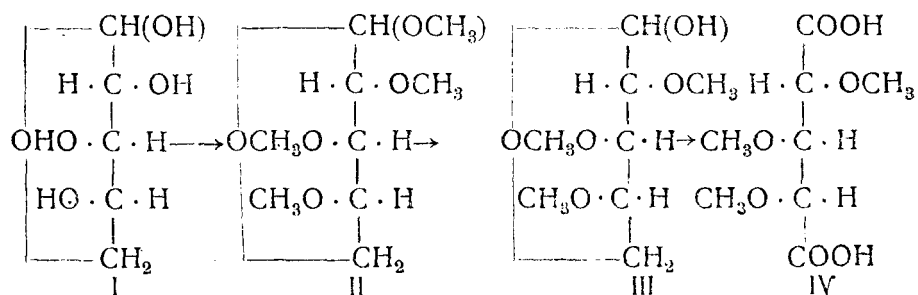
Таким образом, циклические формулы моноз могут считаться вполне доказанными, они завоевали себе в настоящее время все права гражданства. Долгое время неясным оставался лишь вопрос о положении кислородного мостика. Обычно ему приписывали положение (1,4) в альдозах и (2,5) в кетозах (бутиленоксидное кольцо), руководствуясь главным образом известною легкостью образования пятичленных колец; оказывала влияние также теория напряжений Байера, согласно которой в пятичленных кольцах наблюдается наименьшее внутреннее напряжение вследствие минимального (сравнительно с другими кольцами) отклонения направлений сродства атомов С от их естественного положения в пространстве; но при этом упускалось из виду, что теория Байера рассматривает лишь кольца, состоящие из одних атомов С, соединенных только с атомами водорода, в случая же моносахаридов мы имеем дело с гетероциклическими соединениями — в состав колец входит и О, притом атомы углерода соединены не только с атомами водорода, но и с гидроксильными группами, вследствие чего рассуждения Байера вряд ли приложимы к ним. Экспериментальное подтверждение существования кислоты и остаток нитроксил N(OH), сейчас же присоединяющийся к альдегиду с образованием соответствующей гидроксамовой кислоты



Образующаяся гидроксамовая кислота легко обнаруживается прибавлением $FeCl_3$, с которым она дает интенсивное красное окрашивание.

ствования в альдозах бутиленоксидных колец усматривали главным образом в опытах Гидсона,¹ который исследовал вращение 24 лактонов альдоновых кислот (т. е. кислот, получающихся при окислении альдоз) и нашел, что если предположить, что все это γ -лактоны (1,4), то наблюдается замечательный параллелизм между пространственным положением лактонного кольца и направлением вращения лактонов (см. ниже в главе XIII: третье правило Гудсона); если же допустить существование других колец, то такого соответствия уже не наблюдается; с помощью теории вероятностей он вычислил, что имеется 17 миллионов шансов против одного, что все эти лактоны — γ -лактоны. Таким образом, строение лактонов альдоновых кислот как γ -лактонов вне всякого сомнения; но отсюда было сделано довольно произвольное заключение о существовании таких же колец в свободных монозах.

За последние 5—6 лет доказано, однако, экспериментально, что в нормальных природных альдозах имеется не бутиленоксидное кольцо (1,4), а амиленоксидное (1,5). Такие кольца обнаружены: в *L*-арабинозе,² в *L*-ксилозе,³ в рамнозе,⁴ в *d*-галактозе,⁵ в *d*-маннозе.⁶ Наоборот, в неустойчивых γ -формах (в их метилдериватах) доказаны бутиленоксидные кольца (1,4); в γ -арабинозе,⁷ в γ -ксилозе, в γ -галактозе,⁸ в γ -маннозе.⁹ Для иллюстрации приведем определение положения кислородных мостиков в нормальной *L*-арабинозе и γ -арабинозе. *L*-арабиноза (I) дает при метилировании триметилметиларабинозид (II), при гидролизе которого получается триметиларабиноза (III); при окислении этой последней азотной кислотой образуется аработриметоксиглутаровая кислота (IV).



С другой стороны, γ -метиларабинозид (V), получающийся при действии метилового и спирта HCl на *L*-арабинозу при 18°, дает при метилировании триметилметил- γ -арабинозид (VI), при гидролизе которого получается триметил- γ -арабиноза (VII), которая при окислении азотной кислотой дает лактон триметоксиоксиалериановой кислоты

¹ Hudson, Am. Soc., 32, 345 [1910].

² Hirst, Robertson, Soc., 127, 358 [1925].

³ Hirst, Purves, Soc., 123, 1352 [1923].

⁴ Hirst, Macbeth, Soc., [1926] 22.

⁵ Bryde, Soc., 123, 1808 [1923].

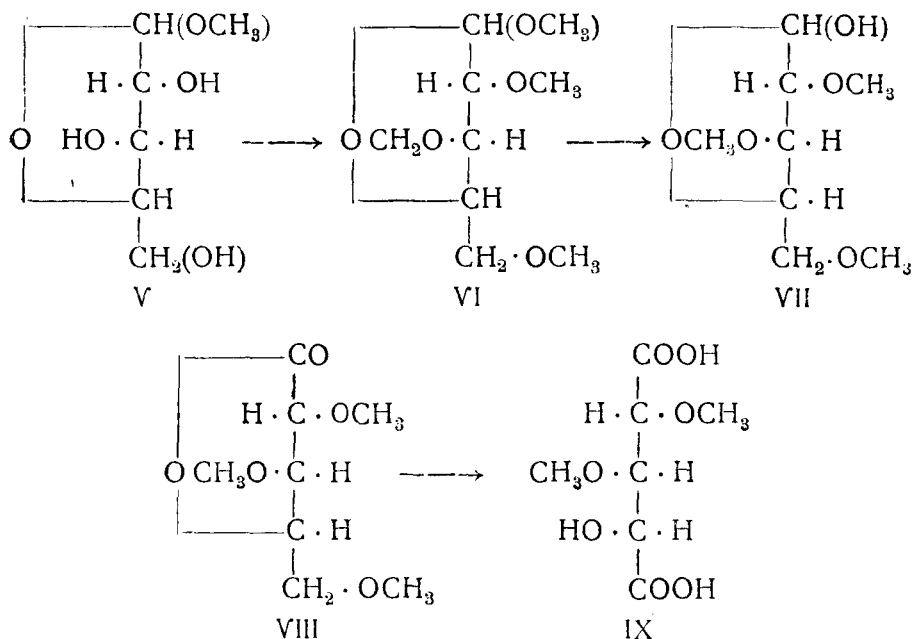
⁶ Leven, Meyer, J. Biol. Chem., 60, 167 [1924].

⁷ Baker, Haworth, Soc., 127, 365 [1925].

⁸ Haworth, Ruell, Westgarth, Soc., 125, 2468 [1924].

⁹ Irvine Soc., 125, 1343 [1924]. Charlton, Haworth, Peat, Soc. [1926] 95.

(VIII) и диметоксиоксиглутаровую кислоту (IX). Лактон (VIII) вращает влево — согласно с третьим правилом Гудсона, кислородный мостик должен лежать слева, что указывает на его положение (1,4), принимая во внимание конфигурацию *l*-арабинозы; это обстоятельство, а также и образование диметоксиоксиглутаровой кислоты доказывает, что в γ -арабинозе имеется бутиленоксидный мостик (1,4).

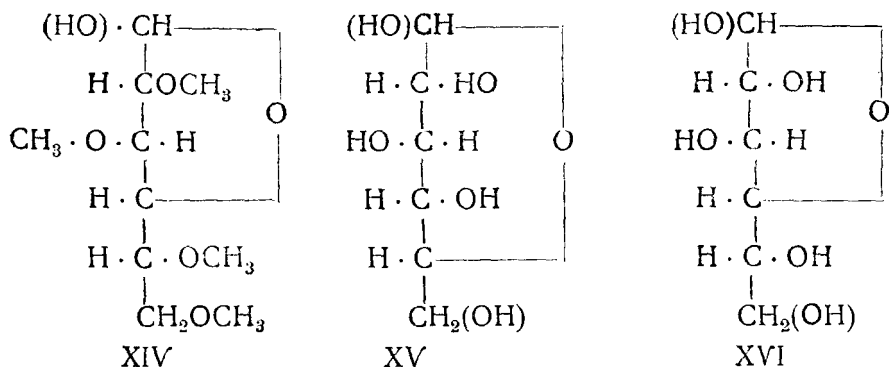
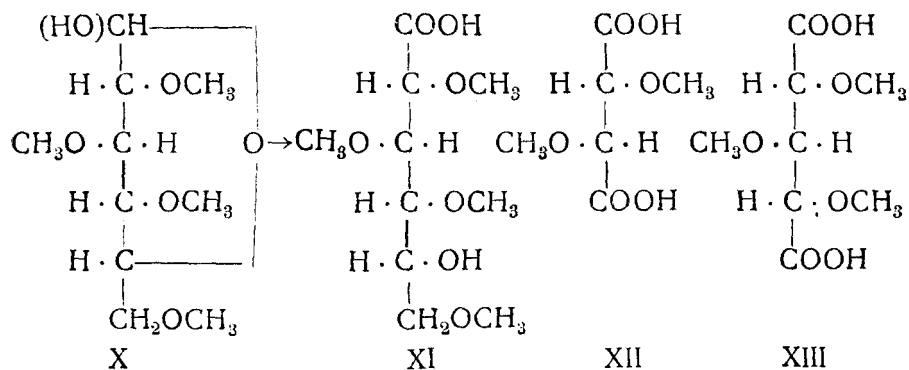


Присутствие амиленоксидного мостика (1,5) в нормальной *d*-глюкозе доказано недавно Хеуорзсом¹ и Хирстом,² Хирст окислял азотной кислотой кристаллическую нормальную тетраметилглюкозу, которая раньше считалась за 2, 3, 5, 6-тетраметилглюкозу, причем получилась смесь диметоксиянтарной кислоты (XII) и ксилотриметоксиглутаровой кислоты (XIII), что доказывает строение исходной тетраметилглюкозы, как 2, 3, 4, 6-тетраметилглюкозы (X). Промежуточным продуктом окисления является тетраметилглюконовая кислота (XI), у которой группа —CH(OH)— (5-й атом С) окисляется в кетонную группу —CO—, затем происходит разрыв углеродной цепи между 4-м и 5-м атомами С (образуется XII), или между 5-м и 6-м атомами С (образуется XIII).

Из рассмотрения формулы 2, 3, 5, 6-тетраметилглюкозы (XIV) явствует, что при ее окислении может получиться диметоксиянтарная кислота (XII), но триметоксиглутаровая кислота (XIII) образоваться из нее не может.

¹ Haworth, Nature, 116, 430 (1925); Charlton, Haworth, Peat, Soc. [1926] 89

² Hirst, Soc. [1926] 350.



Хеуорзс пришел к тому же заключению, как и Хирст, притом совершенно другим путем. Основываясь на изучении явлений мутаротации у лактонов альдоновых кислот, он дает вывод, что лактон кислоты, получаемой окислением нормальной тетраметилглюкозы, δ -лактон с амиленоксидным кольцом (1,5); лактон же кислоты из γ -тетраметилглюкозы — γ -лактон с бутиленоксидным кольцом.¹

Таким образом можно считать доказанным, что в нормальной тетраметилглюкозе имеется амиленоксидное кольцо (1,5); такое же кольцо приходится принять и в *d*-глюкозе, в ее α - и β -формах, так как Армстронг показал, что в основе α - и β -глюкозидов лежат α - и β -формы *d*-глюкозы, а при их метилировании и последующем гидролизе получается нормальная тетраметилглюкоза.

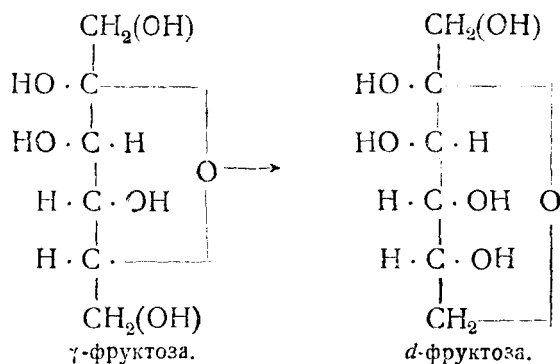
Обыкновенная *d*-глюкоза имеет поэтому строение (XV), с амиленоксидным мостиком, подобно всем другим природным альдозам; неустойчивая же γ -глюкоза, не изолированная в свободном состоянии, а лишь в виде метилдериватов, обладает бутиленоксидным мостиком (1,4), который до самого последнего времени приписывали обыкновенной глюкозе; строение γ -глюкозы — формула (XVI).

Принятие новой структурной формулы (XV) для обыкновенной *d*-глюкозы влечет за собою изменение общепринятых структурных формул не только для дериватов самой глюкозы (см. например выше — изменение цифрового обозначения нормальной кристалличе-

¹ См. также Haworth, Hirst, Soc., [1926] 1858.

ской тетраметилглюкозы), но и полисахаридов, в состав которых входят остатки глюкозы. Изменения эти систематически проведены во всем дальнейшем изложении, на что обращаем внимание читателей — при обращении к первоисточникам, указанным в сносках, во многих случаях можно заметить расхождение в номенклатуре и в структурных формулах, сравнительно с этой книгой (цитированные выше работы Хирста и Хеуордса напечатаны лишь в 1926 году, поэтому в литературе до 1926 г. применяются прежние обозначения и прежние структурные формулы с бутиленоксидными мостиками в остатках *d*-глюкозы).

То же самое явление (в смысле относительной устойчивости амиленоксидных и бутиленоксидных мостиков) встречаем мы в группе кетогексоз, из которых хорошо изучена пока лишь *d*-фруктоза. В отличие от всех природных альдоз, фруктоза, встречающаяся в природных полисахаридах (в сахарозе, раффинозе, инулине и др.), обладает бутиленоксидным мостиком (2,5); но этот мостик оказывается непрочным; как только молекула фруктозы выделяется в свободном виде при гидролизе полисахарида, бутиленоксидный мостик γ -фруктозы сейчас же перегруппировывается в амиленоксидный *d*-фруктозы; вместо неустойчивой γ -фруктозы, содержащейся в полисахаридах, получается при их гидролизе обычная *d*-фруктоза.



Строение *d*-фруктозы и γ -фруктозы доказано Хеуордсом¹ метилированием и последующим окислением. В метилированных монозах положение кислородного мостика уже зафиксировано, он не может переместиться ввиду отсутствия свободных гидроксильных групп; именно это обстоятельство и придает особенную ценность методу метилирования при выяснении строения полисахаридов, в которых монозы могут содержаться в неустойчивых видоизменениях; при гидролизе метилированных полиозов получают метилированные монозы с тем положением кислородного мостика, которое существовало в полисахариде.

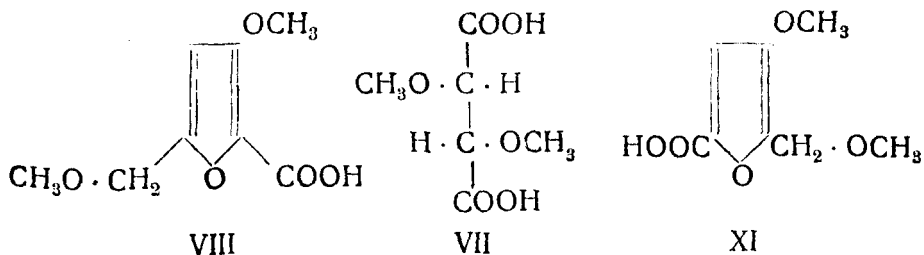
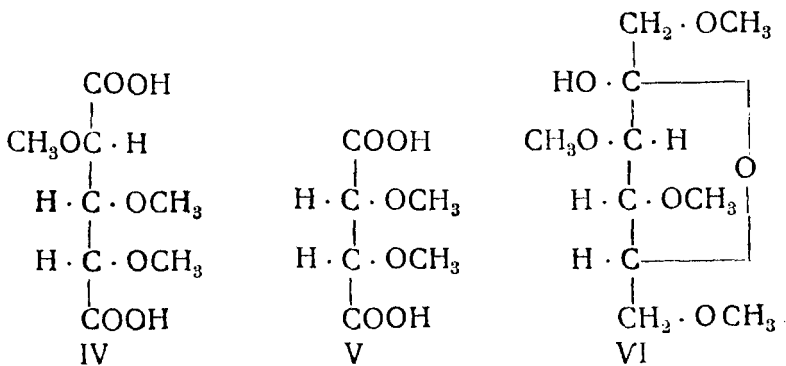
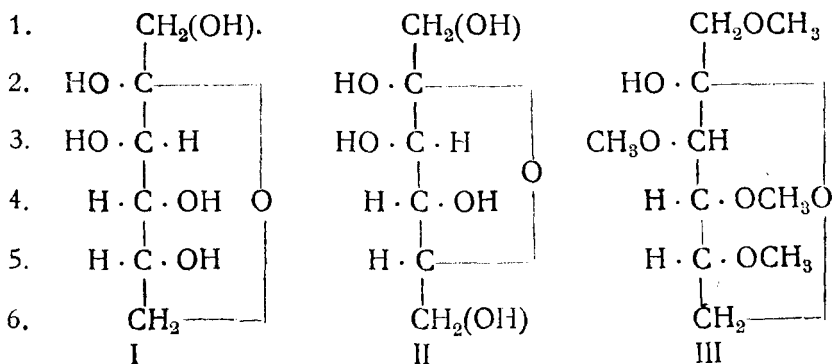
Следует заметить, что Хеуордс² принимал раньше существование в норм. фруктозе бутиленоксидного кольца и амиленоксидного в γ -фруктозе. Мак-Оуэн³ показал, однако, неправильность

¹ Haworth (и сотрудники), Soc. [1927] 1040, 1513, 2432.

² Haworth (и сотрудники), Soc. 123, 294 и 301 [1923].

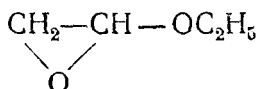
³ McOwen, Soc., [1926] 1737.

такой формулировки и Хеурзс¹ принужден был признать ошибочность своих прежних экспериментальных данных и основанных на них теоретических выводов. Новые исследования Хеурзса позволяют с уверенностью сделать вывод, что в норм. фруктозе имеется амиленоксидный мостик, в γ -фруктозе — бутиленоксидный. Именно оказалось, что при окислении норм. тетраметил-фруктозы (III) азотной кислотой с хорошими выходами получаются опт. недеятельная диметокси-янтарная кислота (V) и *d*-арабо-триметокси-глутаровая кислота (IV), изолированные в виде их кристаллических диамидов. Кислота (VI), очевидно, не может образоваться из тетраметил-фруктозы с бутиленоксидным мостиком (VI) — из нее должна получиться *l*-кислота (V). При окислении же γ -тетраметил-фруктозы получается кристаллическое вещество, состав которого соответствует формулам (VIII) или (XI). Образование производных фурана указывает на фуридное строение γ -фруктозы (II) с бутиленоксидным мостиком (2,5).

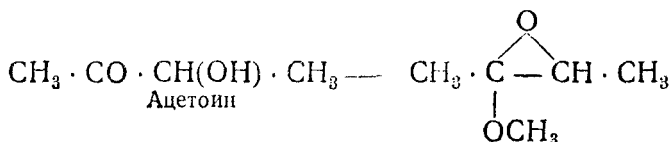
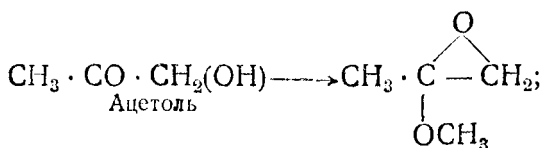


¹ Soc. [1926] 1858; [1927] 1040.

Нисколько не исключается однако возможность образования колец и других типов в различных дериватах моноз. На существование таких колец указывают например опыты Бергманна ¹ который получил этилглюкозозид, т. е. этилглюкозид гликолевого альдегида $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{COH}$. В этом соединении, по своему строению являющемся простейшим глюкозидом, несомненно присутствует этиленоксидное кольцо (1,2):



Такое же кольцо имеется в метилглюкозидах ацетрля и ацетона;



С этиленоксидными кольцами мы встретимся например в молекулах ангидридов глюкозы.

Устойчивое гексиленоксидное кольцо (1,6) имеется, повидимому, в так называемой «устойчивой γ -глюкозе» — новом видоизменении *d*-глюкозы, полученном недавно Прингсхеймом (см. ниже, при *d*-глюкозе).

В последнее время неустойчивые видоизменения моноз, так называемые γ -формы, все больше начинают привлекать к себе внимание химиков и биологов. Во избежание недоразумений необходимо заметить, что обозначение их буквою γ не указывает на какое-либо определенное положение кислородного мостика (как например в γ -лактонах), а лишь на отклонение от нормального устойчивого положения. ² Совершенно случайно в группе альдоз это обозначение совпадает с истинным положением кислородного мостика в γ -формах.

Все монозы могут, повидимому, существовать в γ -модификациях, но ни разу еще ни одна из них не была изолирована в такой неустойчивой форме; получены лишь их продукты замещения, главным образом их метилдериваты. Факты, сюда относящиеся, накапливались постепенно. Уже 25 лет назад Ирвин получил γ -тетрамethylфруктозу при гидролизе метилированного сахара. Семнадцать лет назад Э. Фишер ³ изолировал сиропообразный γ -метилглюкозид, образующийся вместе с α - и β -метилглюкозидами при действии на *d*-глюкозу метиловым

¹ Bergmann, Mickleley, B., 54, 2150 [1921].

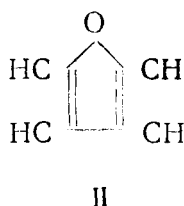
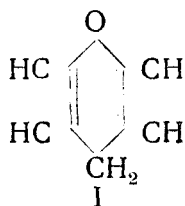
² Шлюбах (Schlubach, Rauchalles, B., 58, 1842 [1925] предлагает обозначать неустойчивые формы моноз приставкою „гетеро“ — или буквою *h* вместо γ . Фруктоза, содержащаяся в сахарозе, получает таким образом название гетерофруктозы или *h*-фруктозы.

³ E. Fischer, B., 47, 1980 [1914].

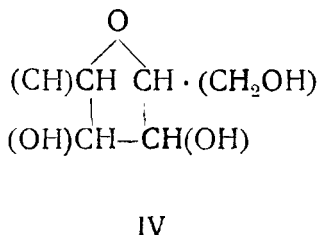
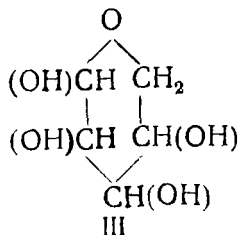
спиртом и HCl; он оказался необычайно чувствительным к действию кислот—его прочность совсем другого порядка, чем у α - и β -глюкозидов. Затем были получены левовращающие γ -формы триметилглюкозы и тетраметилглюкозы. В настоящее время известны следующие γ -формы с вращением в большинстве случаев по знаку противоположным нормальному:¹ тетраметилдериваты γ -*d*-глюкозы, γ -*d*-фруктозы, γ -*d*-галактозы, γ -*d*-маннозы и триметилдериваты γ -*d*-глюкозы, γ -*d*-фруктозы и γ -*l*-арабинозы. По химическим свойствам эти γ -формы отличаются большей способностью к реакциям; например, триметил- γ -*d*-глюкоза мгновенно на холоду восстанавливает фелингову жидкость, на холоду дает глюкозид, в то время как α -метилглюкоза требует для этого 60-часового нагревания до 100°; γ -тетраметилгалактоза обладает способностью самопроизвольно конденсироваться, превращаясь в дисахарид, и т. д.

Ввиду этой ярко выраженной неустойчивости и способности к реакциям возможно, что γ -формы играют роль промежуточных продуктов при ассимиляционных процессах в растениях, ведущих к образованию полиоз, а также и при процессах усвоения углеводов организмом человека и животных.

В связи с вышеизложенными фактами, Хеурзс² предложил новую номенклатуру моносахаридов, оттеняющую различное строение их нормальных (α и β) и неустойчивых (γ) модификаций. Нормальные видоизменения альдоз и кетоз, обладающие амиленоксидными мостиками, являются производными пирана (I), а γ -формы, с бутиленоксидными мостиками,—производными фурана (II).

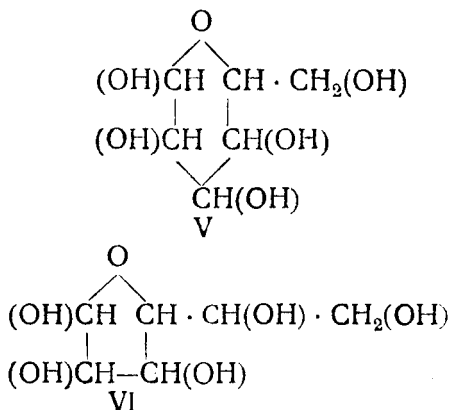


Основываясь на этом, Хеурзс обозначает норм. альдозы, как пиранозы, а γ -видоизменения их,—как фуранозы. Норм. арабиноза, например, получает наименование арабо-пиранозы (III), а γ -арабиноза—арабо-фуранозы (IV); норм. глюкоза обозначается, как глюको-пираноза (V), γ -глюкоза—как глюको-фураноза (VI) и т. д.



¹ Irvine, Soc., 123, 898 [1928].

² Haworth, Goodyear [1927], 3136.



Хеурзс обращает внимание на то, что природные растительные красящие вещества — антоцианины и флавоны — содержат тоже кольца пирана, что указывает на их генетическую связь с углеводами. Заметим кстати, что в дубильных веществах группы катехина тоже имеются амиленоксидные мостики (кольца пирана).

В новейшее время¹ удалось получить в отдельных случаях и альдегидные формы, если и не самих моносахаридов, то, по крайней мере, их метилдериватов (см. ниже, стр. 76).

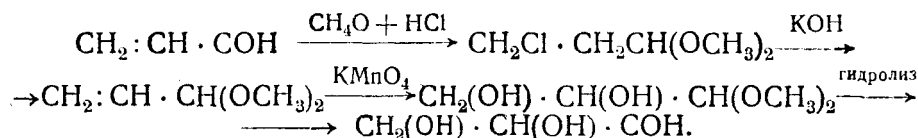
VIII. ТРИОЗЫ.

К триозам принадлежат: глицериновый альдегид (альдо-триоза) и диоксиацетон (кетотриоза).

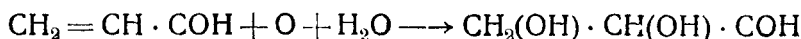


Глицериновый альдегид, как показывает его структурная формула, содержит 1 асимметрический С и поэтому может существовать в 2 оптически активных и в 1 рацемической формах. Оптически неактивная смесь обеих триоз, так называемая глицероза, получается в виде сиропа при окислении глицерина (см. выше стр. 17).

(*dl*)-глицериновый альдегид получен в кристаллическом виде Водем,² исходя из акролена:



Нейберг³ получила глицериновый альдегид с почти теоретическим выходом при окислении акролеина надбензойной кислотой, или хлоратом, активированным OsO_4 :

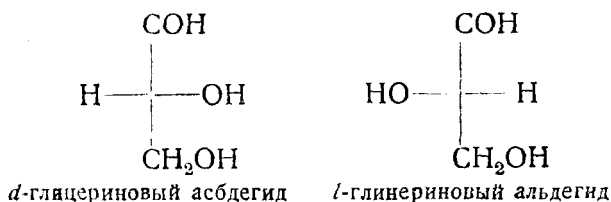


¹ Levene, Meyer, Biol. Chem. 69, 175; 74, 695 [1927].

² Wohl, B., 37 1796 и 2394 [1898].

³ Irene Neuberg, Biochem. Ztschr., 221, 492 [1930].

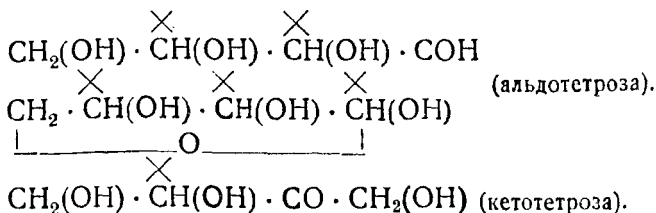
Сладкие бесцветные иглы с температурой плавления 138°; уже при обыкновенной температуре восстанавливает фелингову жидкость, окрашивает фуксиносернистую кислоту и показывает гидроксамовую реакцию Анжели-Римини — ведет себя следовательно как нормальный альдегид. Глицериновый альдегид и диоксиацетон дают один и тот же фенилозозон $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{C} : \text{NNHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{NNHC}_6\text{H}_5$ с температурой плавления 131—132°. При действии щелочей легко полимеризуется в акрозы. Оптически активные *d*- и *l*-глицериновые альдегиды получены Волем¹ в виде сиропов, исходя из акролеина.



Диоксиацетон в чистом виде получен Пилоти,² исходя из нитрометана CH_3NO_2 и формальдегида CH_2O . Удобнее получается биохимическим окислением глицерина с помощью *Bact. xylinum*.³ Кристаллизуется в маленьких бесцветных призмах с т. пл. 80°. Подобно глицериновому альдегиду, он бимолекулярен в свежеприготовленных растворах, а постоявшие в течение нескольких часов растворы его мономолекулярны. Г. Фишер⁴ получил кристаллический мономолекулярный диоксиацетон, перегоняя обычный бимолекулярный в вакууме при давлении в 0,5 мм; в отличие от бимолекулярного он легко растворим в спирте и ацетоне и температура плавления его 65—71°.

IX. ТЕТРОЗЫ.

В альдотетрозах 2 асимметрических атома С, в кетотетрозе — 1 соответственно чему можно предвидеть существование 4 оптических изомеров для первых и 2 для второй, не считая еще возможности получения α - и β -форм для каждой альдотетрозы — вследствие присутствия лишнего асимметрического С в их циклических формулах:



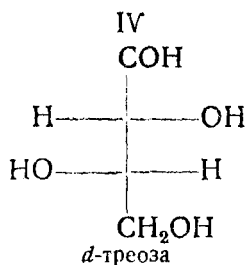
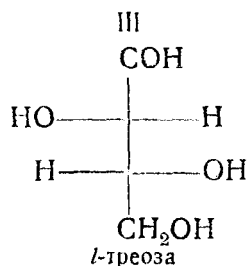
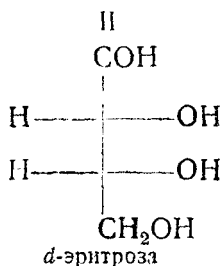
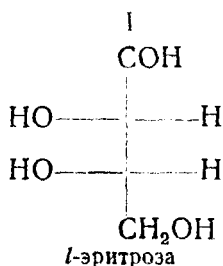
¹ Wohl, Mombert, B., 47, 3346 [1914]; B., 50, 455 [1917].

² Piloty, B., 30, 1656 и 3161 [1897].

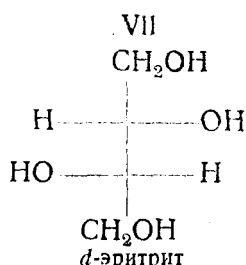
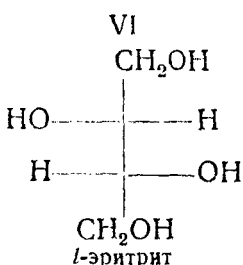
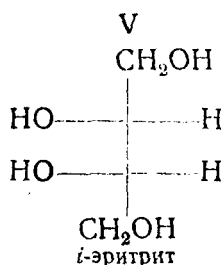
³ Bertrand, A. ch. [8] 3, 253 [1904].

⁴ H. Fischer, Mildebrand, B., 57, 707 [1924].

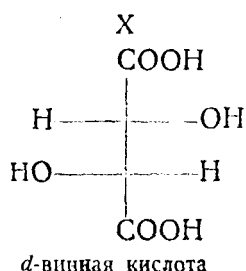
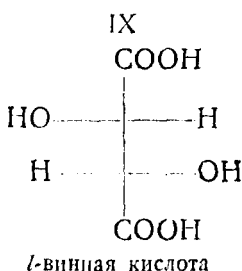
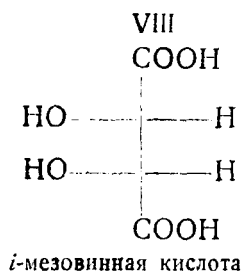
Возможные конфигурации альдотетроз.



При восстановлении (I) и (II) должны дать один и тот же оптически неактивный четырехзначный спирт—*l*-эритрит (V), (III)—*l*-эритрит (VI), (IV)—*d*-эритрит (VII).



При окислении в двухосновные кислоты (I) и (II) дают оптически неактивную мезовинную кислоту (VIII), (III)—*l*-винную (IX), (IV)—*d*-винную (X).



d-Эритроза получается из *d*-арабоновой кислоты действием H_2O_2 .¹ Сироп или белая аморфная масса; показывает мутаротацию:

¹ Ruff, B., 32, 3672 [1899].

вращает сначала вправо $[\alpha]_D^{20} = +1^\circ$, затем влево $[\alpha]_D^{20} = -14,5^\circ$, не дает гидроксамовой реакции; все это указывает на циклическую структурную формулу.

l-Эритроза получается из *l*-арабинозы¹ или из *l*-арабиновой кислоты.² Сироп; вращает вправо с мутаротацией, удельное вращение $[\alpha]_D^{20}$ изменяется от $+2,4^\circ$ до $+21,5^\circ$.

l-Треоза получена из *l*-ксилозы по способам Воля и Руфа. Сироп; дает озазон, идентичный с озазоном *d*-эритрозы.

Из кетотетроз известна *d*-эритрулоза, полученная окислением *i*-эритрита (V) с помощью Вагт. хлупит.³ Сироп, вращает вправо; дает фенилозазон, идентичный с фенилозазоном *d*-эритрозы.

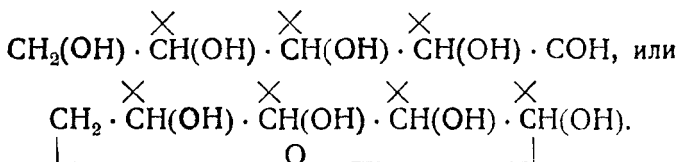
Дигитоксоза, диметилтетроза, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$, встречается в природе — в листьях *Digitalis* содержится глюкозид дигитоксин, который гидролизует спиртовым раствором HCl на дигитоксозу и дигитоксогенин:⁴



Дигитоксоза прекрасно кристаллизуется, имеет т. пл. 101° и $[\alpha]_D = +46^\circ$.

X. ПЕНТОЗЫ.

Структурная формула альдопентоз содержит 3 асимметрических C и поэтому можно ожидать существование $2^3 = 8$ оптических изомеров, каждому из которых соответствуют еще α - и β -формы, благодаря присутствию 4-го асимметрического C в их циклических формах:⁵



Эти 8 оптических изомеров должны дать еще 4 рацемата попарным соединением оптических антиподов.

Возможные конфигурации альдопентоз — см. на прилагаемой к книге таблице.

При восстановлении альдопентоз получают соответствующие пятизначные спирты — пентиты $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot (\text{CHOH})_3 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$, при окислении — сначала пентоновые кислоты $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot (\text{CHOH})_3 \cdot \text{COOH}$, затем триоксиглutarовые кислоты $\text{HOOC} \cdot (\text{CHOH})_3 \cdot \text{COOH}$. Число стереоизомерных пентитов и триоксиглutarовых кислот

¹ Wohl, B., 32, 3667 [1899].

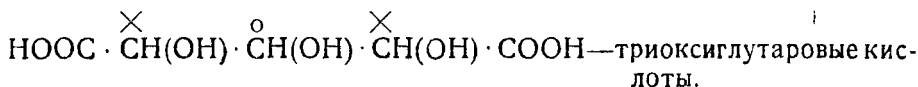
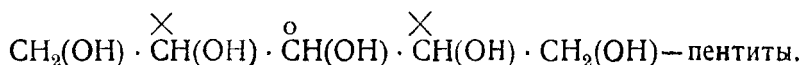
² Ruff, B., 34, 1365 [1901].

³ Bertrand, A. ch. [8] 3, 259 [1904].

⁴ Kiliani, B., 31, 2455 [1898]; 32, 2196 [1899]; 38, 4040 [1905]; Windaus, Freese, B., 58, 2503 [1925].

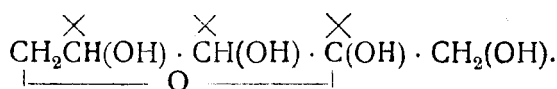
⁵ В обычных устойчивых формах *l*-ксилозы и *l*-арабинозы доказано присутствие амиленоксидного кольца (1,5); в дериватах γ -формы *l*-арабинозы содержится бутиленоксидное кольцо (1,4).

меньше, чем альдопентоз, так как у них средний (3-й) атом С, вообще говоря, структурно-симметричен и может сделаться центром асимметрии лишь вследствие различной пространственной конфигурации соседних асимметрических атомов углерода (он отмечен кружочком, а не крестиком):



Возможные конфигурации пентитов и триоксиглutarовых кислот тоже приведены на прилагаемой таблице.

В кетонных формулах кетопентоз только 2 асимметрических С, поэтому мы вправе ожидать существования $2^2 = 4$ стереоизомеров, каждый в α - и β -формах (соответственно 3-му асимметрическому С циклических формул), и 2 рацематов.



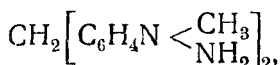
В отличие от триоз и тетроз пентозы очень часто встречаются в природе и имеют важное биологическое значение. Особенно распространены некоторые альдопентозы (*l*-арабиноза, *l*-ксилоза, *d*-рибоза) и метилальдопентозы (рамноза, родеоза, фукоза). Знанием этого класса моносахаридов мы обязаны главным образом исследованиям Килиани, Толленса и Воточека.

В растениях пентозы встречаются в форме полиоз второго ряда, в виде пентозанов, входящих в состав стенок растительных клеток: они содержатся в древесине различных пород (лиственные содержат 22—26%, хвойные—10—12% пентозанов), в соломе (20—27%), сене (10—15%), водорослях, древесных камедях и т. д. (подробнее о пентозанах см. в главе VI третьей части этой книги); пентозаны при гидролитическом расщеплении кислотами дают соответствующие пентозы—практический способ их получения. Кроме того целый ряд природных глюкозидов дает при гидролизе пентозы и метилпентозы (*l*-арабинозу, рамнозу, апиозу, родеозу).

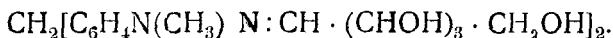
В организме животных пентозы (*d*-рибоза) входят в состав нуклеиновых кислот и нуклеопротеидов, составляющих главную часть клеточных ядер. При известном патологическом состоянии человеческого организма пентозы (рацемическая арабиноза) появляется в моче (пентозурия), небольшие количества пентоз являются нормальной составною частью мочи травоядных животных и свиней.

О качественных реакциях на пентозы и о методах количественного определения их было уже сказано выше, в главах V и VI.

Заметим еще, что по Брауну¹ для различения пентоз особенно пригоден дифенилметандиметилдигидразин



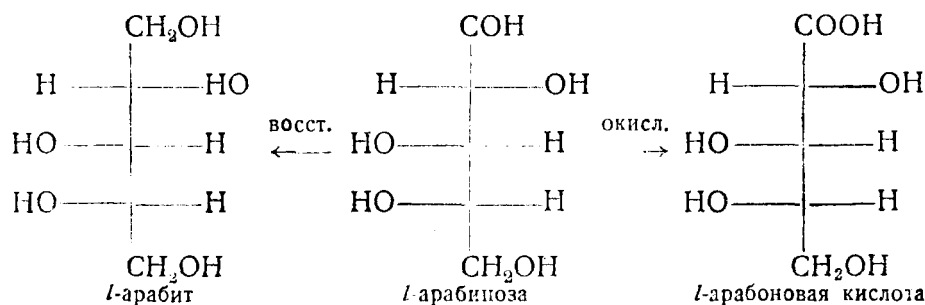
который совсем не реагирует с ксилозой, с арабинозой легко дает слизистый дигидразон, а с рибозой и ликсозой—микрокристаллические дигидразоны, отличающиеся различной растворимостью в спирте:



l-Арабиноза была открыта Шейблером в 1868 г., принявшим ее за гексозу; правильная структурная формула была установлена двадцать лет спустя Кллиани.

Получается *l*-арабиноза из аравийской камеди (откуда и произошло ее название), а также из вишневого клея при нагревании с разбавленной H_2SO_4 ; из 1 кг вишневого клея получается около 200 г чистой кристаллической арабинозы.² Суон Хардинг³ находит более удобное получение арабинозы из свекловичной мязи, выход 4—5%. Хорошо кристаллизуется в призмах с т. пл. 160°; растворяется в 2,2 ч. воды при 0°, обладает сладким вкусом. Сильно вращает вправо, с мугаротацией: первоначальное удельное вращение +175° уменьшается постепенно до +105°, причем β -*l*-арабиноза (обычная форма) до состояния равновесия превращается в α -*l*-арабинозу, не изолированную еще в чистом виде, но уд. вращение которой, по вычислению Гудсона (см. в главе о связи вращательной способности с конфигурацией), равно 54°.

При восстановлении дает *l*-арабит, при окислении *l*-арабонovou и затем *l*-триоксиглutarовую кислоты.



При присоединении HCN и омылении нитрила получается смесь *l*-глюконовой и *l*-манноновой кислот.

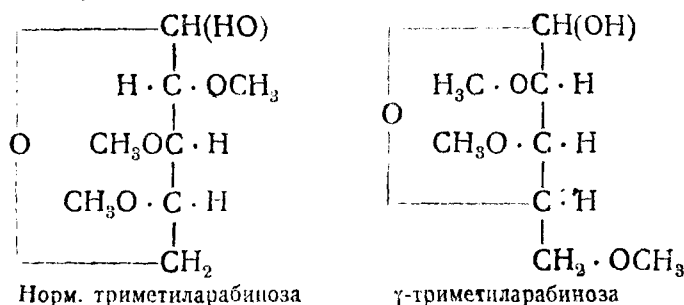
Для арабинозы характерны: трудно растворимый *p*-бромфенилгидразон с т. пл. 167° и дифенилгидразон с т. п. 204—205°; фенилозозон имеет т. пл. 166°.

¹ Braun B., 46, 3949 [1913]; 58, 2215 [1925]. Кетозы совсем не реагируют с этим гидразином, а из альдоз вступают в реакцию лишь те, которые содержат одинаковую конфигурацию у 2-го и 3-го, или у 3-го и 4-го атомов C. Из гексоз реагируют например: манноза, галактоза, талоза, тогда как глюкоза и фруктоза не вступают в реакцию.

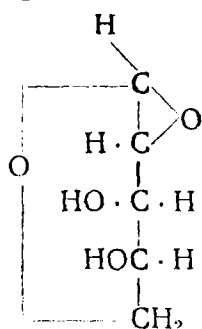
² Kiliani, Köhler, B., 37, 1210 [1904].

³ T. Swann Harding, Sugar, 24, 656 [1922]; C., 1923, VI, 833.

В настоящее время известны две изомерные триметиларабинозы: нормальная, которая получается метилированием α -метиларабинозида¹ и γ , образующая при метилировании γ -метиларабинозида.² Нормальная триметиларабиноза представляет собой бесцветный сироп с т. кип. 148—152° при давлении в 19 мм, $[\alpha]_D = +127,2^\circ$; γ -форма тоже жидкость, $[\alpha]_D = -39,5^\circ$, восстанавливает нейтральный раствор KMnO_4 . Хирст и Робертсон³ доказывают присутствие амиленоксидного кольца в нормальной триметиларабинозе, она является, следовательно, 2-, 3-, 4-триметиларабинозой; γ -изомер имеет, по Бекеру и Хеуорзу, строение 2-, 3-, 5-триметиларабинозы, содержит следовательно бутиленоксидное кольцо (см. выше, стр. 46).



Фогель⁴ получил недавно арабинозан $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$, аналогичный глюкозану (см. ниже, при глюкозе), нагреванием *l*-арабинозы в вакууме до 160° в течение 2 ч. Очень гигроскопический аморфный порошок горького вкуса, с уд. вращением $+60,5^\circ$; при кипячении с водой регенерируется *l*-арабиноза. Подобно глюкозану легко полимеризуется в полисахариды (диарабинозан) при нагревании с катализаторами (напр. с ZnCl_2).



Герке и Айхнер⁵ получили кристаллический *l*-арабиналь (!) по тому же методу, который применили в свое время Э. Фишер и Бергманн для синтеза *d*-глюкаля,—восстановлением соответствующего

¹ Purdie, Rose, Soc., 89, 1204 [1906].

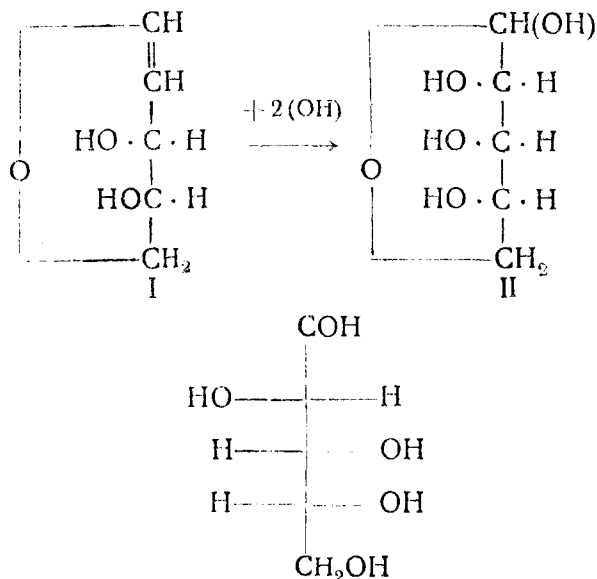
² Baker, Haworth, Soc., 127 365 [1925].

³ Hirst, Robertson, Soc., 127; 358, [1925].

⁴ Vogel, Helv. 11, 1210 [1928].

⁵ Gehrke, Eichner, B. 60, 918 [1927]. См. также Meisenheimer. Jung ibid., 1462.

щей ацетогалогенозы Zn-пылью и уксусной кислотой. Подобно тому, как *d*-глюкаль превращается в *d*-маннозу при действии надбензойной кислоты, так и *l*-арабиаль дает при такой же обработке *l*-рибозу (II) — эпимер *l*-арабинозы.



d-Арабиноза, оптический антипод *l*-арабинозы, изредка встречается в природе, получается например при гидролизе глюкозидов барбаолина и изобарбаолина.¹ Получается из *d*-глюкозы по способам Воля² и Руфа.³ Физические свойства такие же, как у *l*-арабинозы, но вращение в другую сторону — окончательное удельное вращение равно — 105°.

(*dl*)-Арабиноза, рацемическая арабиноза, встречается в моче (см. выше); получается также соединением оптических антиподов. Ромбические иглы с температурой плавления 164°, сладкого вкуса; растворяется в 7,4 ч. воды при 0°. Может быть расщеплена на оптические антиподы с помощью *l*-ментилгидразина.⁴ При введении в животный организм рацемической арабинозы в моче появляется смесь рацемической и *d*-арабинозы — очевидно часть *l*-арабинозы усваивается организмом.

l-Ксилоза, древесный сахар, открыта Кохом в 1886 г. Широко распространена в природе; в растениях содержится в виде пентозана ксилана (или древесной камеди), из которого она и получается гидролизом при кипячении с разбавленными кислотами. Нет даже надобности предварительно изолировать ксилан — гидролизу подвергают сырые растительные материалы: пшеничную солому, белый трагант (высушенный сок растения *Astragalus verus*) и т. д.⁵

¹ Léger, Bl. [4] 7, 479, 800 [1910].

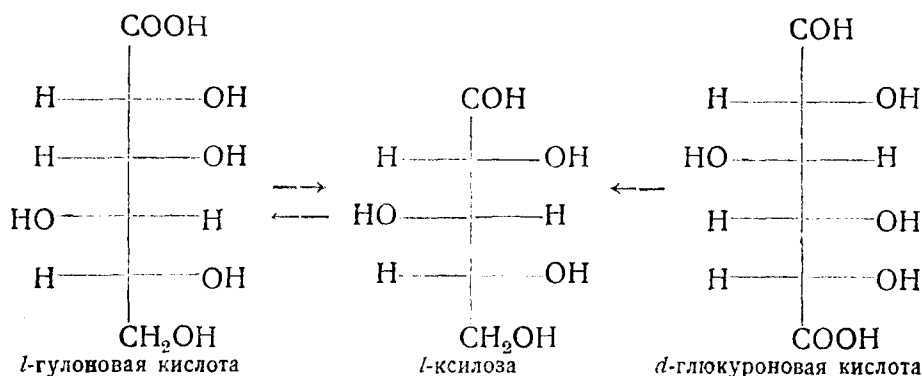
² Wohl, B., 26, 739 [1893].

³ Ruff, B., 31, 1574 [1898]; 32, 553 [1899]; 33, 1799 [1900].

⁴ Neuberg, Federer, B., 38, 872 [1905].

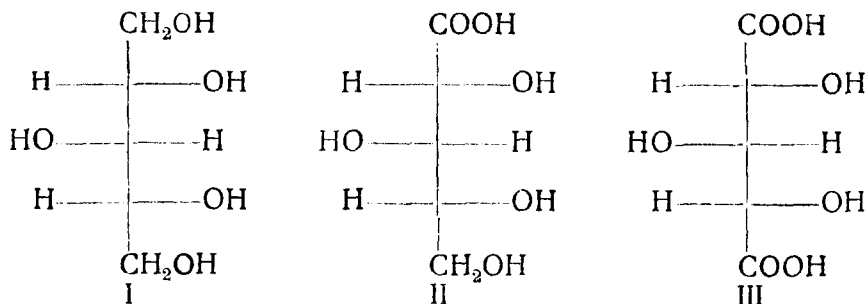
⁵ Wheeler, Tollens, A., 254, 306 [1889]; Schulze, Tollens, A., 271, 41 [1892].

Суон Хардинг¹ предлагает, для приготовления значительных количеств чистой ксилозы кипятить маисовые початки с 4% H_2SO_4 ; выход 12%. Ксилоза содержится также и в организме животных, получается например при гидролизе поджелудочной железы, печени и других органов.² Обыкновенная, природная ксилоза получила обозначение *l*-ксилозы, потому что сначала была обнаружена ее связь с рядом *l*-глюкозы:³ она образуется окислением *l*-гулоновой кислоты при действии H_2O_2 и сама превращается в *l*-гулоновую кислоту при действии HCN и омылении нитрила. Позднее она была получена из *d*-глюкуроновой кислоты, которая при действии гнилостных бактерий отщепляет CO_2 и дает *l*-ксилозу;⁴ этим установлена ее связь с рядом *d*-глюкозы.



l-Ксилоза кристаллизуется в призмах с т. пл. 143°, обладает очень сладким вкусом, легко растворима в воде: 117 ч. в 100 ч. воды при 20°.

Вращает вправо с сильной мутаротацией; начальное вращение $[\alpha]_D^{20} = 92^\circ$, конечное $= +19^\circ$. При восстановлении дает оптический неактивный *i*-ксилит (I), при окислении — сначала *l*-ксилоновую кислоту (II), затем оптически неактивную триоксиглутаровую кислоту (III), которая не вращает плоскости поляризации, так же как и ксилит, вследствие симметричного строения ее молекулы — вращение 2 присутствующих асимметрических атомов C (2-го и 4-го) взаимно уничтожается, что легко усмотреть из стереоформул.



¹ T. Swann Harding, Sugar 25, 124; C., 1923 IV, 1008.

² Neuberger, B., 35, 1467, [1902]; 42, 2808 [1909]; 43, 3501 [1910].

³ E. Fischer, Ruff, B., 33, 2144 [1900].

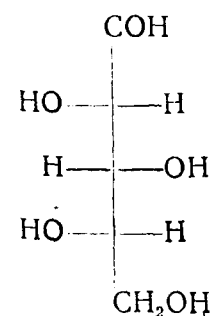
⁴ Salkowski, Neuberger, H., 36, 261 [1902].

Для ксилозы характерна трудно растворимая в воде двойная Cd-соль *l*-ксилоновой кислоты $\text{Cd} (\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_6)_2 + \text{CdBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; соль эта получается при обработке ксилозы бромной водой в присутствии CdCO_3 .¹ Характерна также бруциновая соль *l*-ксилоновой кислоты.² Для отделения от *l*-арабинозы пользуются более легкой растворимостью гидрозонов ксилозы; при действии бензилфенилгидразина из спиртового раствора выпадает, например, гидразон арабинозы, гидразон же ксилозы остается в маточном растворе и может быть осажден затем прибавлением воды.³

При метилировании *l*-кислоты получается триметилкислота,⁴ хорошо кристаллизующаяся из эфирного раствора в больших призмах с т. пл. $87-90^\circ$; показывает чрезвычайно быструю мутаротацию, в водном растворе окончательное уд. вращение $= +21^\circ$. В ней имеется амленоксидный мостик (1,5), так что строение ее соответствует 2-, 3-, 4-триметилкислоте.⁵

Весьма вероятно, что *l*-кислота получит вскоре большое промышленное применение. Именно в САСШ недавно нашли,⁶ что отруби из семян хлопчатника и жмыхи из земляного ореха содержат много пентозанов: первые—40%, вторые—17%; ксилота легко получается из этих материалов при гидролизе слабыми кислотами. Если гидролизованный раствор подвергнуть окислению азотной кислотой, то образуется ксило-триоксиглутаровая кислота, которая может найти применение для приготовления лимонадов и в различных отраслях промышленности взамен молочной, лимонной, винной и других оксикислот.

В САСШ получают ежегодно до 1—1,5 миллиона тонн хлопковых отрубей. На опытной установке в Аннистоне (Алабама) их очищают предварительно нагреванием с водой под давлением (удаление гумми), затем обрабатывают холодной разбавленной ($1/4$ -норм.) H_2SO_4 (удаление золы) и промывают водой. Гидролиз осуществляется нагреванием с 0,2-норм. H_2SO_4 под давл. в $2/3$ атм. в течение 2 ч. Полученный раствор содержит около 150 г ксилоты в 1 л; его нейтрализуют известью, фильтруют и упаривают до уд. веса 1,35, после чего кристаллизуют; 100 ч. воздушно-сухих отрубей дают 13 ч. кристаллической ксилоты и еще 8 ч. ее остаются в маточном растворе. Себестоимость ее ничтожная: 15—25 коп. за 1 кг.



d-Кислота, оптический антипод *l*-кислоты, не встречается в природе; получается окислением *d*-гулоновой кислоты.⁷ Кристаллизуется в призмах, обладает теми же свойствами, как и *l*-кислота, но противоположным по знаку вращением.

¹ Bertrand, Bl. (3) 5, 556 [1891], 7, 1470 [1892].

² Neuberg, B., 35, 1470 [1902].

³ Ruff, Ollendorff, B., 32, 3236 [1899]; Hauers, Tollens, B. 36, 3311 и 3313 [1903].

⁴ Carruthers, Hirst, Soc., 121, 2299 [1922].

⁵ Hirst, Purves, Soc., 123, 1352 [1923].

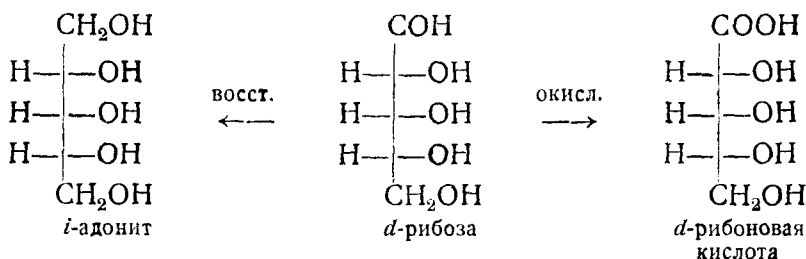
⁶ Emley, Ind. and Eng. Chem., News Edition. Vol. 6, № 21, стр. 3 [1928]; Schreiber, Geib, Wingfield, Acree, Ind. and Eng. Chem., 22, 497 [1930].

⁷ E. Fischer, Ruff, B., 33, 2145 [1900].

(*dl*)-Ксилоза получается соединением опт. антиподов в спиртовом растворе.¹ Призмы с т. пл. 129—131°.

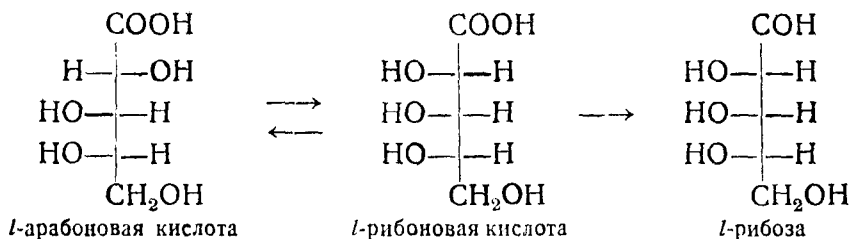
d-Рибоза входит в состав нуклеиновых кислот и нуклеопротеидов.² При гидролизе разбавленными кислотами нуклеиновые кислоты расщепляются с образованием фосфорной кислоты, оснований группы пурина и пирамидона и *d*-рибозы, которая имеет поэтому большое физиологическое значение.

Кристаллы с т. пл. 95°; $[\alpha]_D = -21,5^\circ$. Эпимерна с *d*-арабинозой—обе монозы дают один и тот же фенилозозон.



При восстановлении Na-амальгамой *d*-рибоза превращается в опт. неактивный пятизначный спирт адонит, при окислении же сначала получается *d*-рибоновая кислота, затем опт. неактивная рибо-триоксиглутаровая кислота.

l-Рибоза, опт. антипод *d*-рибозы, эпимерна с *l*-арабинозой и получается из нее через *l*-арабовую кислоту, которая при нагревании с пиридином отчасти превращается в *l*-рибоновую кислоту; при восстановлении лактона *l*-рибоновой кислоты амальгамой Na образуется *l*-рибоза.³



Кристаллы с такими же свойствами, как и *d*-рибозы, но с противоположным по знаку вращением. При восстановлении дает тот же *i*-адонит, как и *d*-рибоза, при окислении *l*-рибоновую и затем опт. неактивную рибо-триоксиглутаровую кислоту.

d-Ликсоза, эпимер *l*-ксилозы, получила обозначение *d*, потому что получается обычно окислением *d*-галактоновой кислоты;⁴ первоначально же она была приготовлена из *l*-ксилозы, эпимеризацией

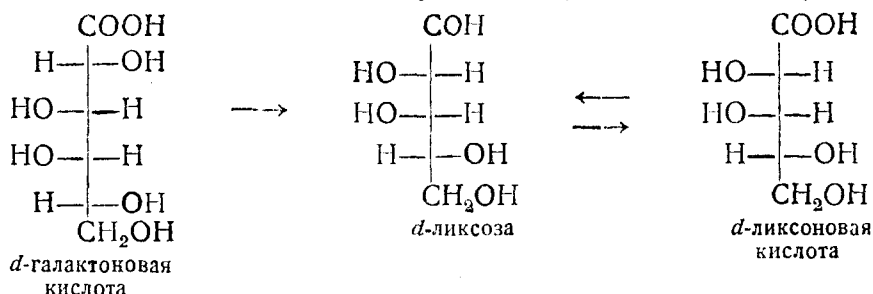
¹ E. Fischer, Ruff, loc. cit.

² Levene, Jacobs, B., 42, 335, 1198, 2102, 2471, 2706, 3247 [1909]; Levene, La Forge, B., 43, 3164 [1910]; Neuberg, Brahn, B., 41, 3376 [1908]; 42, 2806 [1909]; Ekenstein, Blanksma, C., 1913, II, 1562.

³ E. Fischer, Piloty, B., 24, 4220 [1891]; E. Fischer, B., 26, 638 [1893].

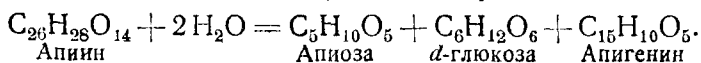
⁴ Ruff, Ollendorff, B., 33, 1799 [1900].

l-ксилоновой кислоты при нагревании с пиридином и восстановлением лактона полученной *d*-ликсоновой кислоты.¹ Это новый пример случайного отнесения монозы к ряду *d* или *l* (см. выше, стр. 16).

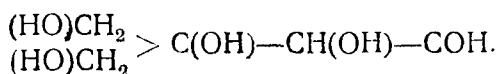


Моноклинические кристаллы с т. пл. 101° гигроскопические и очень легко растворимые в воде; интенсивный сладкий вкус. Показывает мутаротацию с усиливающимся левым вращением, уд. вращение изменяется от -3° до $13,9^\circ$. При восстановлении дает *d*-арабит, при окислении сначала *d*-ликсоновую кислоту, затем *d*-триоксиглутаровую кислоту. Фенилозаоны *d*-ликсозы и *l*-ксилозы идентичны.

Апиоза, единственное природное сахаристое вещество с разветвленной углеродной цепью, открыта Фонгерихтенем² в глюкозиде апиине, содержащемся в петрушке; глюкозид этот при гидролизе распадается на апиозу, *d*-глюкозу и апигенин:

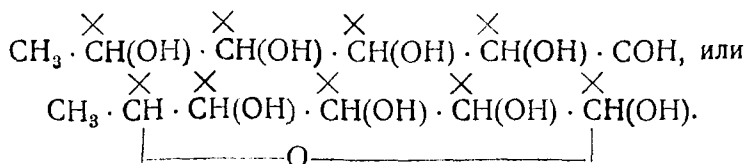


Сироп; $[\alpha]_D = +3,8^\circ$. При окислении дает одноосновную апионовую кислоту, которая при восстановлении HJ и P превращается в изовалериановую кислоту $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, чем и доказывается строение апиозы:



Для апиозы характерен *p*-бромфенилозаон $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_4\text{Br}_2$ ст. пл. 211—212°. При перегонке с соляною кислотою апиоза не дает фурфурола.

Кетопентозы не встречаются в природе и не имеют особого теоретического значения, поэтому мы и не будем на них останавливаться, а перейдем к рассмотрению метилальдопентоз, обладающих общею структурною формулою:³



¹ E. Fischer, Bromberg, B., 29, 584 [1896].

² Vongerichten, A., 378, 121 [1901]; 321, 71 [1902].

³ В рамнозе доказано присутствие амиленоксидного мостика: Hirst, Macbeth, Soc., [1926] 22.

Систематическая номенклатура метилпентоз предложена недавно Воточеком;¹ она основывается на сравнении конфигураций метилпентоз с конфигурациями гексоз: у тех и у других одинаковое число асимметрических атомов С и все отличие заключается в замене конечной группы $\text{CH}_2(\text{OH})$ гексоз группой CH_3 у метилпентоз. Рациональное название метилпентоз производится от названия соответствующей ей гексозы, прибавкою окончания— „метилоза“. Конфигурации гексоз приведены в прилагаемой к книге таблице.

Фрейденоберг² следующим образом систематизирует группу метилпентоз *d*-ряда:

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|----|----|----|----|----|----|----|----|
| ОН | Н | ОН | Н | ОН | Н | ОН | Н |
| ОН | ОН | Н | Н | ОН | ОН | Н | Н |
| ОН | ОН | ОН | ОН | Н | Н | Н | Н |
| ОН | ОН | ОН | ОН | ОН | ОН | ОН | ОН |

В таблице этой приведено расположение (ОН) или Н около 2, 3, 4 и 5-го атомов С метилпентоз вправо от углеродной цепи. Далее знаки (+) и (—) обозначают направление вращения водных растворов в состоянии равновесия:

1: *d*-алло-метилоза; 2: *d*-альтромаетилоза; 3: *d*(+)-глюкомети-лоза или *d*(+)-эпирамноза (встречается в природе, прежние на-звания ее: хиновоза, изородеоза, *d*-изорамноза); 4: *d*(—)-манно-метилоза или *d*(—)-рамноза (в природе встречается ее опт. анти-под *l*(+)-рамноза; 5: *d*-гулометилоза; 6: *d*-идометилоза; 7: *d*(+)-галактоманноза (встречается в природе в виде *d*(+)-фукозы или родеозы; 8: *d*-талометилоза или *d*(+)-эпифукоза.

Рамноза, *l*-маннометилоза была получена в чистом виде еще в 1863 г. Хлазиветцем и Пфаундлером, которые сочли ее однако за шестизначный спирт, изомерный с дульцитом, почему и дали ей название изодульцит; лишь 25 лет спустя строение ее было выяснено Э. Фишером.³ Рамноза часто встречается в растениях, содержится во многих глюкозидах; кверцитрине, ксанторамнине, франгулине, гесперидине, рутине и др.; например, кверцитрин, содержащийся в коре дуба, распадается при гидролизе на рамнозу и кверцетин (тетраоксифлавонол):



Рамноза кристаллизуется из воды в прекрасных моноклинических кристаллах, содержащих кристаллизационную воду: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$, т. пл. 93° (α -рамноза); из ацетона кристаллизуется в безводных иглах с т. пл. 122—124° (β -рамноза). Показывает сильную мута-ротацию; водные растворы α -рамнозы вращают сначала влево, затем вправо — $[\alpha]_D^{20}$ изменяется от —7° до +9,4, вращение же β -рамнозы, оставаясь все время правым, уменьшается от $[\alpha]_D^{20} = +31,5^\circ$ до

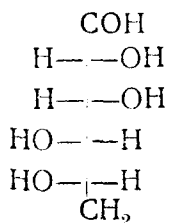
¹ Votoček, Bl., (4), 43, 18 (1928).

² Freudenberg, Raschig B., 62, 373 [1929].

³ E. Fischer, Tafel, B., 20, 1092 [1887]; 21, 2173 [1888]; Will, Peters, B., 22, 1697 [1889].

+9,4°. При восстановлении рамноза дает пятизначный спирт рамнит $C_6H_{14}O_6$, при окислении — сначала одноосновную рамновую кислоту, затем двухосновную *l*-триоксиглutarовую кислоту. При перегонке с соляной кислотой образуется метилфурфурол. Дает фенилоззон с т. пл. 186—187°.

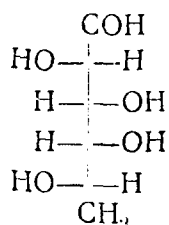
Строение рамнозы, как альдозы с нормальной цепью, доказано с помощью циангидринной реакции: присоединяя HCN, она дает нитрил рамногексоновой кислоты, которая при восстановлении с помощью H₂ дает нормальную энантиовую кислоту $C_7H_{14}O_7$. Присутствие в рамнозе метильной группы явствует из образования уксусной кислоты при окислении ее окисью серебра и образования метилфурфурола при перегонке с кислотами.



Конфигурация рамнозы (2-го, 3-го и 4-го C) определяется тем, что при окислении ее HNO₃ получается та же *l*-триоксиглutarовая кислота, что и из *l*-арабинозы.¹

Пространственное расположение у 5-го C определено значительно позднее.² В виду связи рамнозы с *l*-арабинозой ее относят тоже к *l*-ряду.

l-Фукоза, *l*-галактометилоза, содержится в водорослях (*Fucus* Ag, *Laminaria digitata*, *Ascophyllum nodosum* и др.), получается из сухого вещества водорослей кипячением со слабой H₂SO₄.³ Кристаллизуется в микроскопических иглах с т. пл. 145°, показывает мутаротацию; вращение уменьшается, конечное $[\alpha]_D^{20} = -76^\circ$. Дает фе-



нилоззон с т. пл. 178°. При кипячении с кислотами дает тот же самый метилфурфурол, что и рамноза. При окислении HNO₃ образуется *d*-триоксиглutarовая кислота, что определяет принадлежность фукозы к *d*-ряду и конфигурацию 2-го, 3-го, 4-го асимметрических атомов C; конфигурация 5-го установлена лишь совсем недавно.⁴

d-Фукоза, родоиз *d*-галактометилоза, опт. антипод *l*-фукозы, получается при гидролизе глюкозидов: конвольвулина, ялапина и др.⁵ Иглы сладкого вкуса.

XI. ГЕКСОЗЫ.

В альдогексозах число асимметрических атомов углерода равно 4, число возможных опт. изомеров поэтому равно $2^4 = 16$, причем каждый из этих стереоизомеров может существовать в α - и β -формах, соответственно присутствию 5-го асимметрического C в циклических формулах.⁶

¹ E. Fischer, Morrel, B., 27, 384 [1894].

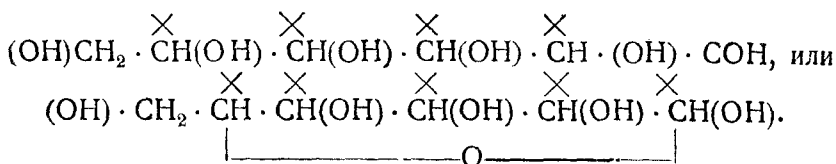
² E. Fischer, Zach, B., 45, 3761 [1912].

³ Tollens и сотрудники: B., 23, 2585 [1890]; 33, 138 [1900]; 37, 298 и 306 [1904]; 38, 3021 [1905]; 40, 2434 [1907]; 42, 2009 [1909].

⁴ Clark, Journ. Biol. Chem., 54, 65 [1922]; C., 1923, III, 483.

⁵ Votoček, C., [1900], I, 803 [1903], I, 884; B., 37, 3859 [1904]; C., 1905, II, 1528; C., 1906, I, 1818.

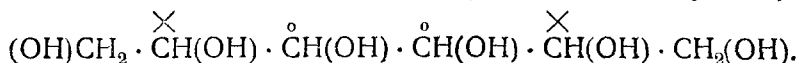
⁶ О положении кислородных мостиков см. выше, стр. 44—66.



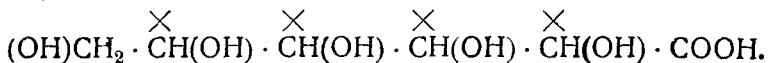
Возможные конфигурации альдогексоз приведены на прилагаемой к книге таблице.

Кроме 16 опт. активных стереоизомеров должны существовать еще 8 рацематов, представляющих попарное соединение оптических антиподов.

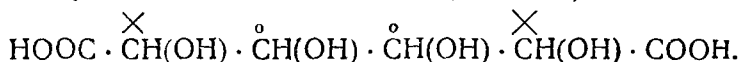
При восстановлении амальгамою Na, альдогексозы дают соответствующие шестизначные спирты — гекситы — с 4 асимметрическими C, из которых средние, отмеченные в приводимой ниже формуле не крестиками, а кружочками, структурно одинаковы, что уменьшает число опт. изомеров с 16 до 10 (см. прилагаемую таблицу); вследствие внутримолекулярной компенсации возможно существование опт. неактивных форм (дупльцит и аллодупльцит).



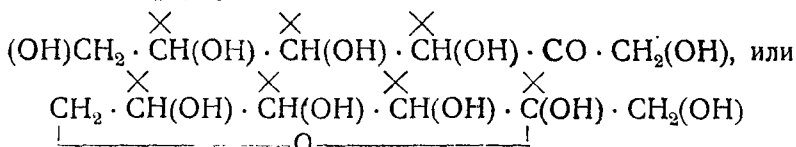
При окислении альдогексозы дают сначала одноосновные альдогексоновые кислоты с 4 асимметрическими структурно-различными C (как в альдогексозах), поэтому число опт. изомеров равно 16.



При дальнейшем окислении образуются двухосновные тетраоксиадипиновые кислоты; число опт. изомеров их соответствует числу опт. изомерных гекситов (см. выше).



У кетогексоз 3 асимметрических C, поэтому число опт. изомеров равно $2^3 = 8$, каждый из стереоизомеров может существовать в α -и β -формах, соответственно присутствию 4-го асимметрического C в циклических формулах.



К группе гексоз принадлежат наиболее известные и практически важные моннозы, встречающиеся в природе: *d*-глюкоза, *d*-галактоза, *d*-манноза и *d*-фруктоза. Из них *d*-глюкоза и *d*-фруктоза в свободном состоянии содержатся в значительных количествах в меде и в соке сладких плодов; эти же две гексозы и *d*-галактоза являются обычными компонентами сахароподобных полиоз (мальтоза, тростниковый сахар, молочный сахар и др.) и получают при их гидролизе. В несакхароподобных высших полиозах чаще всего содержится *d*-глюкоза, также и в глюкозидах.

О качественных реакциях на гексозы и о количественном определении их было уже сказано выше (см. стр. 40 и 42).

I. Глюкоза.

d-глюкоза, виноградный сахар, декстроза. Очень часто встречается в свободном состоянии в организме растений — в плодах, цветах, семенах, листьях, корнях. Организм человека и животных тоже содержит в нормальном состоянии небольшое количество глюкозы в крови, лимфе, цереброспинальной жидкости и т. д.; в нормальной человеческой моче содержание ее меньше 0,1%, у диабетиков — до 12%. В связанном состоянии глюкоза широко распространена в растениях в виде полисахаридов первого и второго порядка (тростниковый сахар, крахмал, целлюлоза и мн. др.) и в виде многочисленных глюкозидов; входит также в состав танина и других дубильных веществ, как показали исследования Э. Фишера. В организме человека и животных содержится имеющая важное физиологическое значение высшая полиоза — гликоген, дающий при гидролизе, подобно крахмалу, исключительно *d*-глюкозу.

В чистом виде глюкоза была получена впервые Маркграфом в половине XVIII в.

В технике глюкозу получают осахариванием крахмала при кипячении с разбавленной H_2SO_4 , причем крахмал превращается сначала в декстрины, гидролизующиеся при дальнейшем нагревании; по окончании гидролиза прибавляют известковое молоко для осаждения H_2SO_4 в виде гипса, фильтруют с помощью фильтрпрессов и выпаривают под уменьшенным давлением в вакуум-аппаратах; получают большею частью густой сироп — патоку, которая применяется в кондитерских (глюкоза примерно вдвое менее сладка, чем сахар), как суррогат меда, при аппретировании тканей и т. д.

В лабораториях чистую¹ кристаллическую *d*-глюкозу получают инверсией тростникового сахара; на спиртовой раствор сахара действуют дымящей соляной кислотой, причем кристаллизуется α -*d*-глюкоза в моноклинических таблицах с 1 молекулой кристаллизационной воды. Безводная α -*d*-глюкоза кристаллизуется из абсолютного спирта в ромбических иглах с т. пл. 146°; растворяется в 3 ч. воды при 0°; показывает мутаротацию: первоначальное вращение $[\alpha]_D^{15} = +113^\circ$ уменьшается постепенно до $+52,5^\circ$ (состояние равновесия с β -глюкозой). β -Форма *d*-глюкозы получается из обычной α -формы по различным способам, например по Танрет² выпариванием досуха концентрированного раствора глюкозы при 110°, растворением сухой массы в равном весе холодной воды и прибавлением абсолютного спирта; по Беренду³ получается при кристаллизации обычной глюкозы из горячего раствора в пиридине, в виде соединения с пиридином, из которого пиридин постепенно выветривается на воздухе: удобнее способ Гудсона:⁴ 500 г глюкозы растворяют при нагревании в 50 см³ горячей воды, прибавляют 600 см³ ледяной уксусной кислоты, нагре-

¹ О получении чистой кристаллической *d*-глюкозы из крахмала в заводском масштабе — см. Newkirk, Ind. and Eng. Chemistry, 16, 1173 [1924].

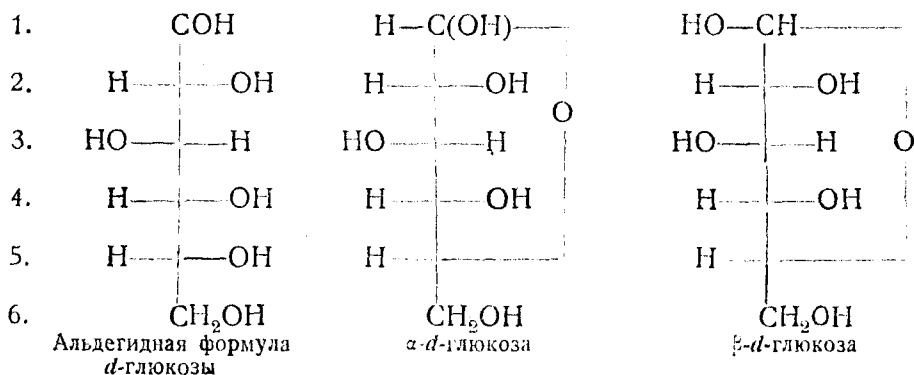
² Tanret, Bl. [3], 13, 733 [1895].

³ Behrend, A., 353, 107 [1907].

⁴ Hudson, Dale, Am. Soc., 39, 320; C., 1918, 1, 78.

гой до 100°, хорошо перемешивают и вносят затравку из β-глюкозы, по охлаждении сейчас же выкристаллизовывается почти чистая β-глюкоза; примесь α-глюкозы удаляют повторной кристаллизацией из ледяной воды, прибавляя абсолютный спирт. β-глюкоза образуется также при расщеплении β-метилглюкозида и природных глюкозидов эмульсином.¹

β-*d*-глюкоза образует микроскопические кристаллы с т. пл. 148—150°, растворяется в 0,65 ч. воды при 15°; первоначальное уд. вращение водных растворов постепенно усиливается — от $[\alpha]_D = +19^\circ$ до $+52,5^\circ$, что соответствует установлению состояния равновесия между обеими формами *d*-глюкозы — α и β, при котором присутствует 36—37% α-формы и 64—63% β-формы.² Равновесие устанавливается не только в растворах, но и в расплавленном состоянии: если осторожно сплавить α- или β-глюкозу и затем растворить, то в обоих случаях сразу получается уд. вращение $+50^\circ$; оба сплава таким образом, одинаковы и содержат обе формы в равновесии. Параллельно с взаимными превращениями обеих форм изменяется не только уд. вращение растворов, но также и другие физические свойства: объем раствора α-глюкозы постепенно увеличивается, а β-глюкозы уменьшается; показатель преломления у α увеличивается, у β уменьшается; при превращении α в состояние равновесия выделяется тепло и, наоборот, поглощается, если исходить из β-формы.³ Изменение вращения, плотности и показателя преломления протекает по законам мономолекулярных реакций, и константы скорости реакции во всех трех случаях одинаковы.



Выбор между обеими циклическими стереоформулами для α- и β-глюкозы сделан на основании различных соображений: по константам диссоциации α- и β-метилглюкозидов как очень слабых кислот, определенных по методу концентрационных цепей Нернста,⁴ по усилению электропроводности борной кислоты от прибавления к ее растворам α- и β-глюкозы⁵ и другим данным.⁶

¹ Armstrong, Soc., 83 1312 [1903]; Colin, Chaudun, C. r., 178, 779; C., 1924, I, 1913.

² Удельное вращение глюкозы приведено по Гудсону (Am. Soc., 47, 271 [1925]). По Риберу (Riiber, B., 58, 737 [1925]) удельное вращение α-*d*-глюкозы = $+110,1^\circ$, по другим данным = $+109,6^\circ$.

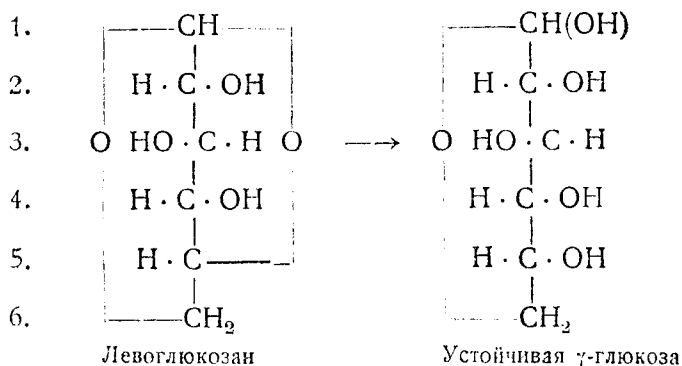
³ Riiber, B., 55, 3132 [1922]; B., 56, 2185 [1923]; 57, 1599 [1924].

⁴ Michaelis, B., 46, 3683 [1913].

⁵ Boeseken, B., 46, 2612 [1913].

⁶ Pictet, Helv., 3, 649; C., 1920, III, 879.

Недавно Прингсхейм¹ получил новое видоизменение *d*-глюкоз, названное им „устойчивой γ -глюкозой“, так как эта новая форма существует, в отличие от неустойчивых γ -форм, не только в виде дериватов, но и в свободном состоянии. Она образуется при действии холодной конц. соляной кислоты на левоглюкозан.



Прингсхейм принимает, что гидролизуетс амиленоксидный мостик (1,5) глюкозана, гексиленоксидное кольцо сохраняется в устойчивой γ -глюкозе. Новое видоизменение глюкозы получено в виде сиропа и белого аморфного порошка, не способного к брожению; уд. вращение от $+105$ до $+107^\circ$, без мутаротации при обыкновенной температуре, при продолжительном же нагревании на водяной бане уд. вращение уменьшается до $+62,6^\circ$; при кипячении с разбавленной соляной кислотой легко превращается в обычную *d*-глюкозу; слабо восстанавливает фелингову жидкость (14—15% от восстановительной способности *d*-глюкозы), не дает озона; при метилировании не дает глюкозида, образуется триметилдериват, который при гидролизе превращается в обычную 2, 3, 4-триметилглюкозу-(1,5).

Превращения, претерпеваемые глюкозою при воздействии на нее различных химических агентов, и получаемые при этом дериваты глюкозы были уже приведены в главе IV и отчасти VII. Здесь мы еще дополним эти данные относительно наиболее важных дериватов глюкозы.

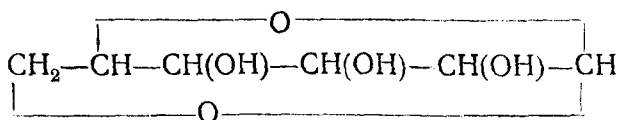
Ангидриды *d*-глюкозы. Из многочисленных дериватов глюкозы заслуживают внимания ее ангидриды с общей формулой $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$; они получены большею частью исходя из полиоз, и некоторые современные исследователи приписывают им первенствующую роль в образовании сложных молекул крахмала, гликогена и целлюлозы. Получено 5 ангидридов глюкозы, с достоверностью выяснено строение для левоглюкозана и глюкозана.

1. **Левоглюкозан** Пиктэ² получается как главный продукт сухой перегонки под уменьшенным давлением крахмала, целлюлозы и β -глюкозы; выход до 35%. Из мальтозы и α -глюкозы он по-

¹ Pringsheim. Kolodny, B., 59, 1135 [1926] Pringsheim, Beiser, ibid. 2241.

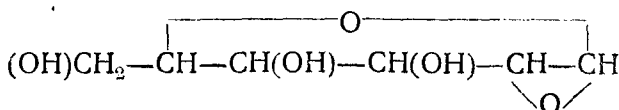
² Pictet, Sarasin, Helv., 1, 87; C., 1918, II, 710; Pictet, Cramer, Helv., 3, 640; C., 1920, III, 878. Karrer. Helv., 3, 258 и 640.

лучается лишь в ничтожном количестве. Строение доказано Ирвингом¹ путем метилирования.

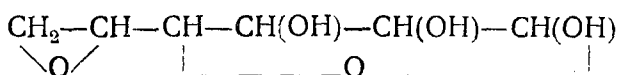


Каррер и Смирнов² получили его синтетически, исходя из ацетобромглюкозы. Игольчатые кристаллы с т. пл. 178°, $[\alpha]_D = -66,7^\circ$.

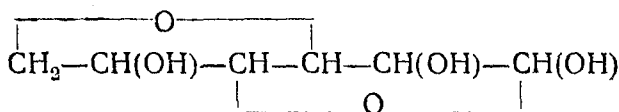
2. Глюкозан был получен еще в 1860 г. Жели³ при простом нагревании (карамелизации) глюкозы до 170—180° в виде расплывающейся массы. Пиктэ⁴ улучшил способ, нагревая в вакууме до 150° и получил глюкозан в кристаллических таблицах с т. пл. 108—109°, $[\alpha]_D = +69,8^\circ$. Строение его по Пиктэ:



3. Ангидрид, полученный Э. Фишером,⁵ исходя из пентацетата глюкозы, через ацетодибромглюкозу. Длинные иглы с т. пл. 117°; $[\alpha]_D^{20} = +53,8^\circ$. Строение его по Э. Фишеру:



или

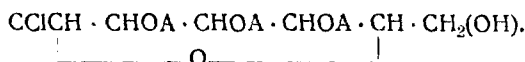


В отличие от других ангидридов глюкозы дает гидразон и озазон, окрашивает фуксиносернистую кислоту, вообще обнаруживает присутствие альдегидной группы.

Оле⁷ получил этот же самый ангидрид глюкозы, исходя из моноацетонного соединения глюкозы.

¹ Irvine, Oldham, Soc. 120, 1744 [1921].

См. также Josephson, B., 62, 313 [1929]; Цемплен (Zemplén Csűrös, B., 62, 993 [1929] применил левоглюкозан для получения производных глюкозы со свободным гидроксильным у 6-го атома С; именно оказалось, что триацетил-левоглюкозан дает при нагревании с избытком TiCl_4 α-хлор — 2, 3, 4-триацетилглюкозу;



² Karrer, Smirnoff, Helv., 4, 817 1921; C., 1922, I, 403.

³ Gélis, C. r. 51, 337 [1860].

⁴ Pictet, Castan, Helv., 3, 645 [1920]; C., 1920, III, 879. Cramer, Cox, Helv., 5, 884 [1922]. Бутиленоксидный мостик в формулах Пиктэ для глюкозана и левоглюкозана заменен здесь амиленоксидным.

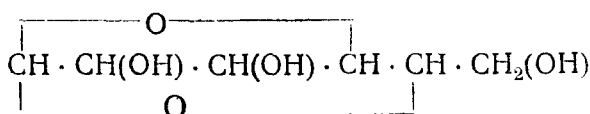
⁵ E. Fischer, B., 45, 456 и 2068 [1912].

⁶ E. Fischer, Zach, B., 45, 3761 [1912].

⁷ Ohle, Erlbach, D., 61, 1211 [1928].

4. Целлоглюкозан Гесса,¹ полученный им при омылении кислотами ацетобромглюкозы, изомерной с обыкновенной ацетобромглюкозой (см. выше стр. 29); эта новая ацетобромглюкоза образуется по Гессу при действии CH_3COBr и HBr на ацетат А целлюлозы (см. ниже в главе о целлюлозе). Целлоглюкозан кристаллизуется в таблицах с т. пл. $107-109^\circ$, $[\alpha]_D = +89,3^\circ$, состав его $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$.

5. Прингсхейм² получил новый ангидрид глюкозы, так называемый „лихозан“ при нагревании лишенина с глицерином до 240° , в виде аморфного белого порошка, растворимого в воде; получающийся раствор неактивен оптически и понижение температуры замедления соответствует молекуле $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$. При стоянии водного раствора происходит постепенная ассоциация отдельных молекул, уже через несколько часов раствор мутится, а через 2 дня появляется студенистый осадок исходного лишенина. В отличие от других ангидридов глюкозы лихозан дает глюкозу при действии экстракта солода. Прингсхейм приписывает лихозану следующее строение:



6. Целлозан Прингсхейма,³ образующийся (в виде ацетата при деполимеризации ацетата целлюлозы нагреванием в нафталине до 235° ; при омылении ацетата раствором NH_3 в метиловом спирте получается целлозан в виде белого порошка, анализ которого и определение молекулярного веса указывают на молекулу $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$. Водный раствор целлозана не активен оптически, раствор в пиридине вращает влево; при ацетоллизе целлозан дает ацетат целлобиозы, при действии диализованной вытяжки солода превращается в глюкозу, при действии энзимы лишенеzy — в целлобиозу. Так как триацетат целлозана обладает таким же удельным вращением, как триацетат целлюлозы (-23°), то Прингсхейм выводит заключение, что при его образовании происходит лишь дисоциация целлюлозы, без изменения ее структуры. При состоянии водного раствора целлозана он снова ассоциируется в аморфное вещество, нерастворимое в воде, но растворяющееся в едких щелочах и в реактиве Швейцера. Прингсхейм считает целлозан за элементарное тело целлюлозы.

Ангидриды глюкозы начинают в последнее время применяться на практике — главным образом в качестве питательного вещества для диабетиков. Одна немецкая химическая фабрика (Chemische Werke, Grenzach), выпустила с этой целью препарат „салаброза“, типа глюкозанов, получаемый из чистой глюкозы.⁴

Глюкозиды d-глюкозы. На стр. 36 были уже приведены различные способы синтетического получения глюкозидов; там же было

¹ Hess, Weltzien, Messmer, A., 435, I [1923].

² Pringsheim, Knoll Kasten, B., 58, 2139 [1925].

³ Pringsheim (и сотрудники), A., 448, 163 (1926); 451, 308 (1926). Возражения Гесса, см. Hess, Schulze A., 450, 65.

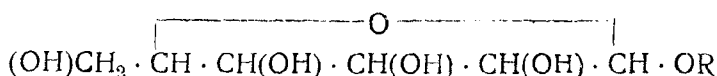
⁴ См. также патент Керба, C., 1926, III, 1786.

упомянуто, что глюкозиды известны в α - и β -стереоизомерных формах, иногда же удается изолировать и менее устойчивые γ -формы. Например, при действии на глюкозу метиловым спиртом и HCl образуется смесь трех глюкозидов: α -метилглюкозида (ромбические кристаллы с т. пл. 165—166°, т. кип. 200° при давлении в 0,2 мм, $[\alpha]_D^{18} = +158,9^\circ$), β -метилглюкозида (квадратные таблицы с т. пл. 108°, $[\alpha]_D^{18} = -34,2^\circ$) и γ -метилглюкозида¹ (густой сироп, перегоняющийся при давлении в 0,2 мм при 200—215°, $[\alpha]_D^{18} =$ от —1,4 до —3,6°), который отличается от α - и β -изомеров необычно легкой омыляемостью. Строение α - и β -глюкозидов соответствует стереоформулам α - и β -глюкозы, строение же γ -изомера соответствует γ -глюкозе, обладающей другим кислородным мостиком, чем α - и β -глюкоза (бутиленоксидным).

Паксу² нашел способ превращения β -глюкозидов, взятых в виде ацетатов, в α -формы — нагреванием хлороформного раствора, с прибавлением SnCl_4 (или TiCl_4), на водяной бане в течение 14—15 часов.

Природные глюкозиды широко распространены в растительном мире и несомненно играют важную роль в физиологии растений; они встречаются также и животном мире (нуклеиновые кислоты). Все они принадлежат повидимому к β -ряду, так как они не расщепляются инвертином (α -глюкозидазой), но зато легко гидролизуются эмульсином (β -глюкозидазой), причем сначала получается β -*d*-глюкоза, превращающаяся затем до состояния равновесия в α -*d*-глюкозу, что можно проследить, измеряя вращение растворов. Гидролиз происходит также при действии кислот.

Природные глюкозиды построены по типу синтетических алкилглюкозидов:



где R означает вторую компоненту глюкозидов, в качестве которой встречаются: фенолы (в арбутине, салицине, кониферине и др.), оксиантрахиноны (в руберитриновой кислоте), оксифлавоны (в желтых растительных красках), группа бензопирилия³ (вантоцианах, являющихся причиной великолепной голубой, синей и красной окраски цветов), нитрил миндальной кислоты (в амигдалине, прулауразине, пруназине, самбунигрине), аллиловое горчичное масло (в синигрине), пуриновые основания и урацилы (в нуклеиновых кислотах) и т. д.

Заметим еще, что первую компоненту природных глюкозидов кроме *d*-глюкозы бывают и другие альдозы и кетозы, притом как гексозы (манноза, фруктоза), так и пентозы (ксилоза, арабиноза, рибоза) и метилпентозы (рамноза).

Можно насчитать свыше 50 природных глюкозидов, в состав которых входит *d*-глюкоза;⁴ в виде примеров мы приведем лишь

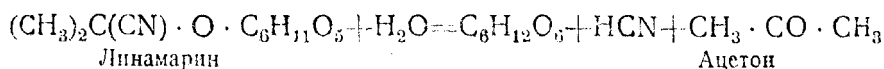
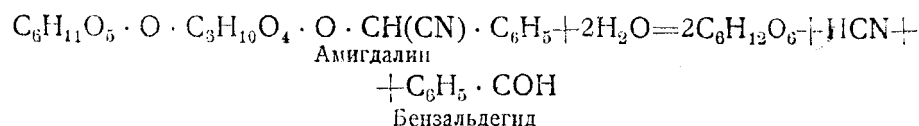
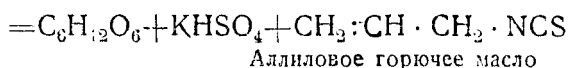
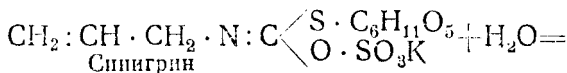
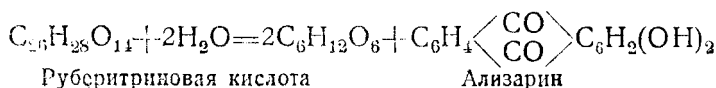
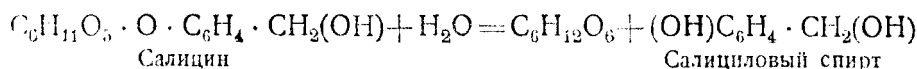
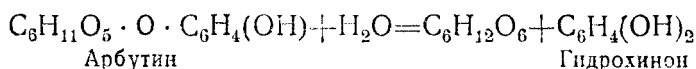
¹ E. Fischer B. 47, 1980 [1914]. Улучшенный способ приготовления α - и β -метил-глюкозидов — см. Patterson, Robertson, Soc. [1929], 300, C., 1929, I, 2873.

² Pacsu, B., 61, 137 и 1508 [1928]; Am. Soc., 52, 2568 [1930].

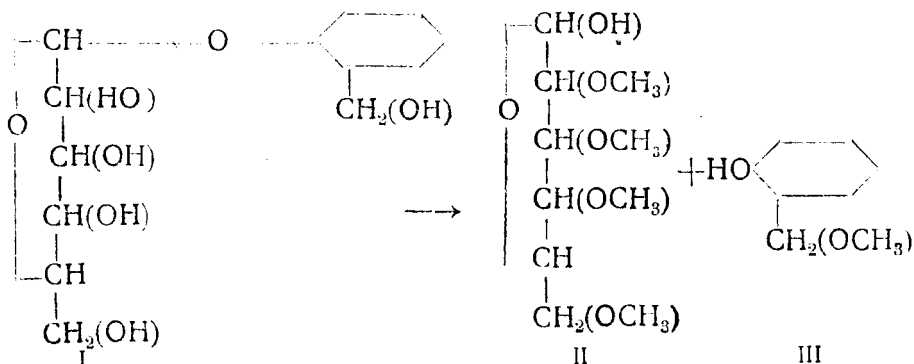
³ Willstätter, A., 401, 189, [1913]; 401, 1 [1915]; 412, 113 [1916].

⁴ Перечень глюкозидов с указанием литературы см. в книге: E. v. Lippmann. Die Chemie der Zuckerarten, 3. Auflage [1904], стр. 202 и сл.

несколько природных глюкозидов и формулы, по которым происходит их гидролиз; в этих формулах $C_6H_{12}O_6$ всюду означает *d*-глюкозу, а $C_6H_{11}O_5$ — остаток глюкозы (за вычетом гидроксильной группы у 1-го атома С):



Строение природных глюкозидов выяснено различными способами — синтезами их по методам, приведенным выше, и методом метилирования. Для иллюстрирования сущности метода метилирования приведем определение строения салицина. Салицин (I) воспринимает при метилировании 5 метильных групп; при гидролизе пентаметилата образуется кристаллическая 2, 3, 4, 6-тетраметилглюкоза (II) и метиловый эфир салицилового спирта (III):

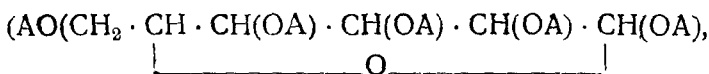


Продукты гидролиза пентаметилсалицина с несомненностью доказывают правильность структурной формулы (I), принятой для салицина.

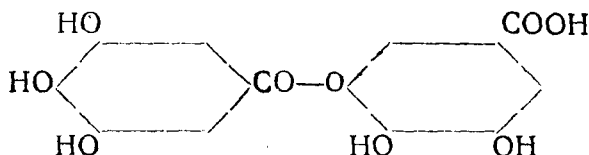
Дубильные вещества, танин. Кроме глюкозидов в растениях часто встречаются другие вещества, содержащие глюкозу в соединении с органическими кислотами; сюда относится например группа дубильных веществ, имеющих большое физиологическое и техническое значение. Исследование этих веществ затруднено многими обстоятельствами: они встречаются в растениях в трудно разделяемых смесях и кроме того почти все они аморфны и с трудом поддаются индивидуализированию. Долгое время строение их оставалось совершенно загадочным, и только исследования Э. Фишера и его соотродников¹ пролили свет на эту темную область; но и теперь еще очень многое остается неясным.

Природные дубильные вещества могут быть разделены на 2 группы: 1) депсиды и танины, которые сравнительно легко гидролизуются кислотами, а также и энзимом танназой на сахаристые вещества и ароматические соединения (многозначные фенолы и их карбоновые кислоты) и 2) конденсированные дубильные вещества, содержащие несколько ароматических ядер, дающие одноядерные продукты разложения лишь при сплавлении со щелочами; дубильные вещества второго типа тоже иногда встречаются в глюкозидоподобных соединениях с сахаристыми веществами.

В химическом отношении лучше всего изучен китайский танин (из *Rhus semialata*). Исследованием его и синтезом сходных с ним веществ Э. Фишеру удалось доказать, что главную составную часть китайского танина является, по всей вероятности, пента-(*m*-дигаллоил)-глюкоза $[(\text{OH})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COOC}_6\text{H}_2(\text{OH})_2\text{CO}]_5\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6$; для ясности приводим структурную формулу, написанную несколько иначе:



где А — кислотный радикал *m*-дигалловой кислоты $(\text{OH})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{COOC}_6\text{H}_2(\text{OH})_2\text{CO}$, которая имеет следующее строение:



Строение танина аналогично следовательно строению пентаацетатов глюкозы (ст. 29); известны два пентаацетата: α и β , соответственно α -и β -глюкозе; танин, как и природные глюкозиды, принадлежит повидимому к ряду β -глюкозы.

Турецкий танин (из *Quercus infectoria*) менее однороден, чем китайский, и содержит почти вдвое более глюкозы, чем этот последний; при гидролизе кислотами китайский танин дает на 1 молекулу *d*-глюкозы 10 молекул галловой кислоты (из 5 молекул дигалловой кислоты), а турецкий — от 5 до 6, так что большая часть галловой кислоты содержится в нем повидимому в виде галлоильных, а не дигаллоильных групп.

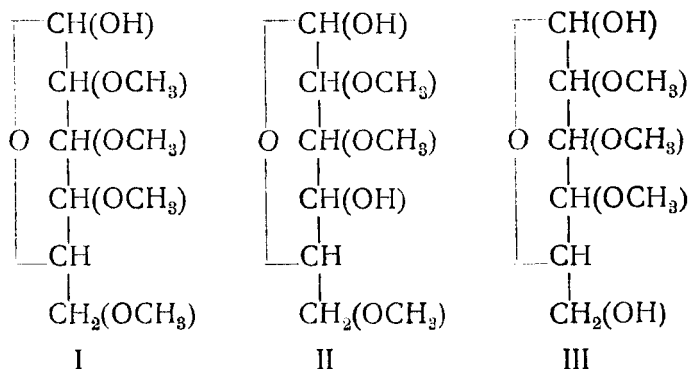
¹ E. Fischer, Bergmann, B., 51, 298 и 1760 [1918]; B., 52, 809 [1919].

Результаты этих исследований чрезвычайно важны для физиологии растений, так как они указывают на то, что организм растений пользуется для этерификации кислот не только глицерином и другими спиртами, образуя жирные масла и эфиры, но и углеводами, вырабатывая танин и другие дубильные вещества.

Метилдериваты *d*-глюкозы. О методах метилирования, применяемых в химии углеводов, было уже сказано на стр. 30. Метилированные монозы, в частности метилдериваты *d*-глюкозы, приобрели в последнее время чрезвычайно большое значение, так как они получают при гидролизе метилированных полиоз и служат для выяснения их строения; кроме того, в метилированных монозах мы находим закрепленными неустойчивые γ -модификации моноз, о чем неоднократно упоминалось в предыдущем изложении.

О многих весьма ценных для исследователя свойствах метилированных моноз — их способности кристаллизоваться или давать кристаллические глюкозиды или анилиды, их летучести без разложения в высоком вакууме и т. д. — тоже было упомянуто на стр. 30.

Из метилдериватов *d*-глюкозы особенно ценные услуги в деле выяснения строения природных полисахаридов и глюкозидов оказали следующие три соединения:



2, 3, 4, 6-тетраметилглюкоза¹ (формула I) получается при гидролизе всех метилированных глюкозидов *d*-глюкозы и многих метилированных полиоз: тростникового сахара, мальтозы, целлобиозы. Кристаллы с т. пл. 88—89°; показывает мутаротацию, так как существует в α - и β -формах соответствующих α - и β -глюкозе²; окончательное уд. вращение, соответствующее равновесию в растворах между α - и β -модификациями, равно $+83,3^\circ$.

2, 3, 6-триметилглюкоза (формула II) получается при гидролизе метилированных: целлобиозы,³ лактозы,⁴ мальтозы,

¹ По прежней номенклатуре: 2, 3, 5, 6-тетраметилглюкоза (см. выше стр. 48).

² Purdie, Irvine, Soc., 85, 1052 [1904]; Haworth, Soc., 107, 8; Haworth, Hirst, Soc., 119, 193 [1921].

³ Karrer, Widmer, Helv., 4, 295; C., 1921, III, 944. Haworth, Hirst, Soc., 119, 193 [1921].

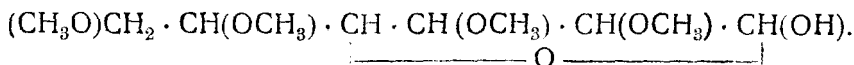
⁴ Haworth, Leitch, Soc., 113, 188 [1918]. Schlubach, B., 56, 1957 [1923].

целлюлозы,¹ крахмала, гликогена.² Кристаллизуется в иглах с т. пл. 115—116°; $[\alpha]_D$ (в метиловом спирте) постепенно уменьшается от $+\!105^\circ$ до $+\!68^\circ$.

2, 3, 4-триметилглюкоза³ (формула III) получается при гидролизе метилированных: гентиобиозы,⁴ раффинозы.⁵ Сироп, перегоняющийся в высоком вакууме (при давлении в 0,2 мм) при 171°; уд. вращение изменяется от $+\!69,3^\circ$ до $+\!71,0^\circ$. Дает кристаллический β -метилглюкозид с т. пл. 92,5° и $[\alpha]_D^{17} = -25,1^\circ$.

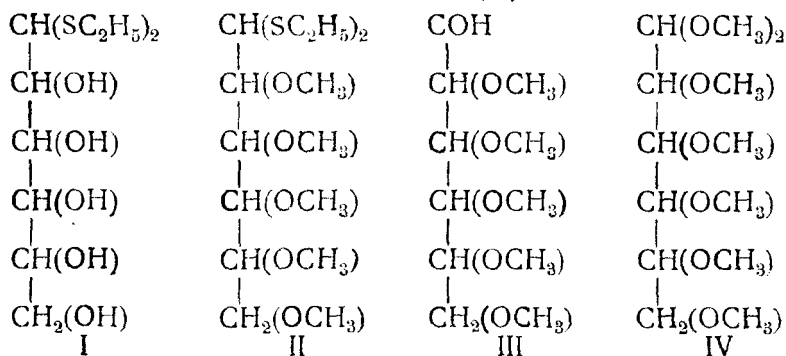
Из метилдериватов γ -глюкозы упомянем следующие:

Тетраметил- γ -*d*-глюкоза получается из γ -метилглюкозида (стр. 72) метилированием и последующим гидролизом⁷. Сироп, перегоняющийся при 122° при давлении в 0,05 мм; $d_4^{15} = 1,1644$; удельное вращение левое и изменяется от $-3,85^\circ$ до $-7,21^\circ$; легко восстанавливает фелингову жидкость и KMnO_4 . Хеуорзс⁸ доказывает присутствие в этом соединении бутиленоксидного мостика:



Триметил- γ -*d*-глюкоза получается метилированием моноацетонного соединения *d*-глюкозы и последующим гидролизом, при котором отщепляется молекула ацетона.⁹ Сироп, перегоняющийся при 147° при давлении в 0,05 мм; удельное вращение изменяется от $-10,95^\circ$ до $-14,6^\circ$.

Все метилированные моносахариды, бывшие известными до последнего времени, являются производными циклических форм. Левен и Майер¹⁰ впервые получили дериват альдегидной формы *d*-глюкозы — 2, 3, 4, 5, 6-пентаметилглюкозу (III).



¹ Denham, Woodhouse, Soc., 105, 2357 [1914], Irvine, Hirst, Soc., 123, 518 [1923].

² Macbeth, Mackay, Soc., 125, 1513 [1924].

³ По прежней номенклатуре: 2, 3, 5-триметилглюкоза. Ср. Charlton, Haworth, Peat, Soc. [1926] 98.

⁴ Haworth, Wylam, Soc., 123, 3120 [1923].

⁵ Haworth, Hirst, Ruell, Soc., 123, 3125 [1923].

⁶ О монометилглюкозах — см. Ohle, Vargha, B., 62, 2439 [1929], где приведена сравнительная таблица их свойств.

⁷ Irvine, Hogg, Soc., 107, 524 [1915].

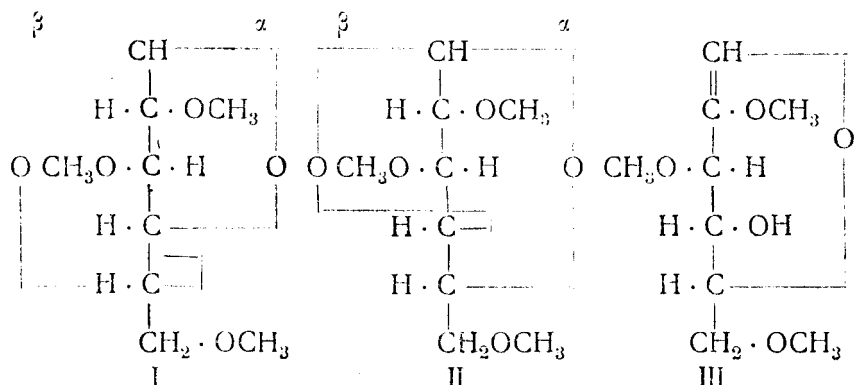
⁸ Charlton, Haworth, Peat, Soc., [1926] 96.

⁹ Irvine, Macdonald, Soc., 107, 1701 [1915]; Levene, Meyer, Journ. Biol. Chem. 48, 233; C., 1921, III, 1319.

¹⁰ Levene, Meyer, Journ. Biol. Chem., 69, 175, C., 1926, II, 2289.

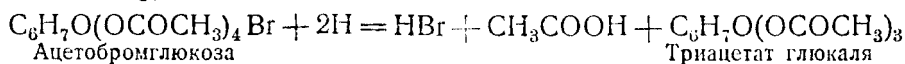
Они исходили при этом из диэтилмеркапталля глюкозы (I), метилировали его и из полученного пентаметилата (II) отщепляли (с помощью HgCl_2) обе молекулы этилмеркаптана. Образуется 2, 3, 4, 5, 6-пентаметилглюкоза (III) в виде сиропа, перегоняющегося в высоком вакууме (т. кип. $108-110^\circ$ при давлении в 0,4 мм); уд. вращение $-35,1^\circ$ (в растворе $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$); в растворе CH_4O показывает мутаротацию (вследствие образования ацетала). Уже на холоду восстанавливает аммиачный раствор Ag_2O и раствор KMnO_4 , фелингову жидкость — при нагревании. Дает сиропообразный диметилацеталь (IV), перегоняющийся в высоком вакууме при 95° ; уд. вращение его -15° (в CH_4O).

Исходя из 2, 3, 6-триметилглюкозы Гесс и Михель¹ синтезировали ее ангидрид, который может существовать в 2 изомерных формах (I) и (II):



Оказалось,² однако, что полученный продукт представляет собою смесь ангидрида (I) и (II) и ненасыщенного ангидрида (III). Фрейденберг и Браун³ приготовили ангидрид той же самой триметилглюкозы, исходя из триметилцеллюлозы. Они приписывают ему конфигурацию (II), конфигурацию же (I) отвергают, — по их соображениям она не может существовать вследствие напряжений в молекуле. Продукт Гесса — жидкость, перегоняющаяся в высоком вакууме (т. кип. $107-108^\circ$ при давлении в 0,05 мм), продукт Фрейденберга — тоже (т. кип. $83-85^\circ$ при давл. в 0,1 мм); ни тот, ни другой не показывают склонности к ассоциации.

Ненасыщенные производные глюкозы. Любопытные продукты ненасыщенного характера получены Э. Фишером и Бергманном⁴ при восстановлении ацетобромглюкозы, а также и других ацетогалогеноз цинковой пылью и уксусной кислотой, причем отщепляется HBr и CH_3COOH :



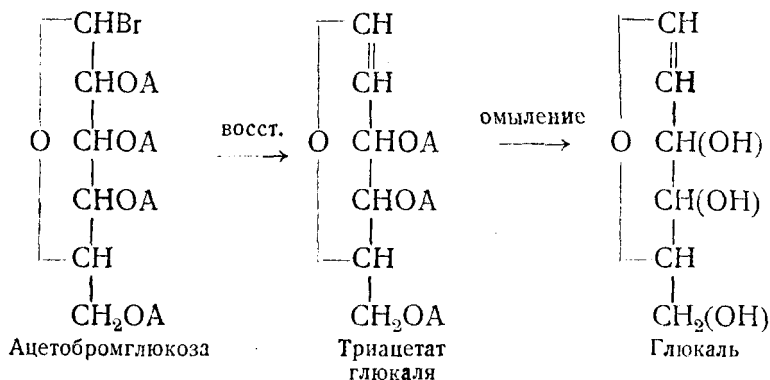
¹ Hess, Micheel, B., 60, 1898 [1927].

² Hess, Micheel, A., 466, 100 [1928].

³ Freudenberg, Braun, A., 460, 288.

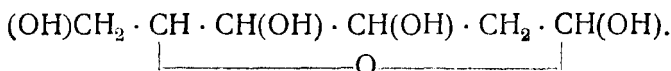
⁴ E. Fischer, B., 47, 196, 2047 и 2057 [1914]; E. Fischer, Bergmann, Schotte, B., 53, 50 [1920]; Bergmann, Schotte, B., 54, 440 [1921]; Bergmann, Schotte, Lechinsky, B., 55, 158 [1922]; 56, 1052 [1923].

или в структурных формулах (где А — ацетильная группа $\text{CH}_3\text{CO} -$):



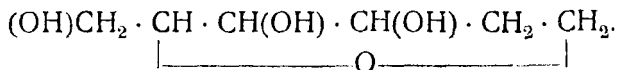
При омылении триацетата баритовой водой получается глюкаль,¹ кристаллизующийся в иглах с т. пл. 60° ; $[\alpha]_D = -7,2^\circ$. Глюкаль не обладает восстановительными свойствами; характерна его способность окрашивать лучину, смоченную соляной кислотой, в зеленый цвет.

При действии разбавленных кислот глюкаль уже на холоду присоединяет воду и дает кристаллическую дезоксиглюкозу в двух стереомерных формах: α и β .



Это соединение любопытно в том отношении, что оно, подобно природной дигитоксозе (стр. 55) содержит метиленовую группу рядом с альдегидной группой. Бергманн объединяет такие монозы в группу дезоз, дезоксиглюкоза получает при этом наименование глюкодезозы. Характерные свойства дезоз: зеленое окрашивание лучины, смоченной соляной кислотой; чувствительность к действию кислот; дают гидразоны, но не озазоны; очень легко дают глюкозиды.

При каталитическом гидрировании триацетата глюкаля водородом в присутствии Pt образуется путем присоединения 2H на месте двойной связи триацетат гидроглюкаля; при омылении этого триацетата получается кристаллический гидроглюкаль:

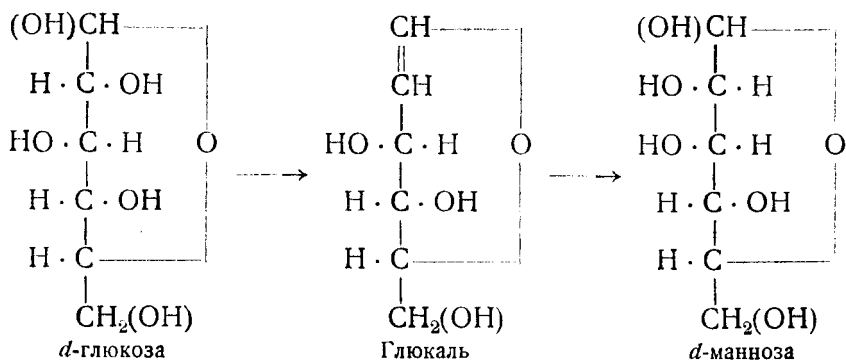


Гидроглюкаль вращает вправо и перегоняется без разложения при $195 - 205^\circ$ (при давлении, равном 1 мм).

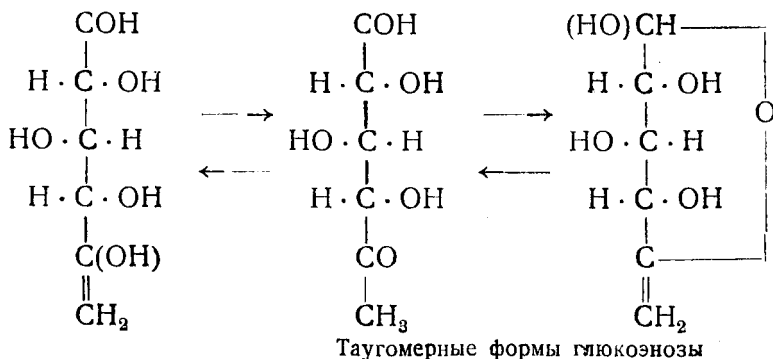
¹ Об изомерном с глюкалем псевдоглюкалем

$\begin{array}{c} \text{—O—} \\ | \\ (\text{OH})\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH(OH)}\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH(OH)} \end{array}$ см. Bergmann, A., 443, 223 [1925]. Заметим, что в вышеприведенных формулах мы пользуемся амиленоксидными мостиками вместо бутиленоксидных.

Глюкаль при действии надбензойной кислоты присоединяет два гидроксила ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}$) с образованием *d*-маннозы — новый путь превращения *d*-глюкозы в эпимерную с ней *d*-маннозу:



Гельферих и Гиммен¹ получили ненасыщенный дериват глюкозы, так называемую глюкоэнозу, исходя из 6-галогенгидрина тетраацетил-глюкозы. Аморфное вещество, восстанавливающее фелингову жидкость уже на холоду и вообще очень способное к реакциям, так как может реагировать в таутомерных формах: как эноль-альдегид, как метил-кето-альдопентоза и как циклический полуацеталь:

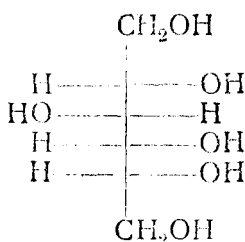


Метилглюкозид глюкоэнозы (метилглюкоэнозид или метилглюкозенид) получен Гельферихом в кристаллическом виде, в 2 формах (α и β). Гельферих указывает на то, что соединения этого типа возможно играют роль в природных процессах; ненасыщенные соединения найдены, например, в древесине; они являются, по его мнению, переходными продуктами при превращении целлюлозы в лигнин.

Продукты восстановления и окисления *d*-глюкозы. При восстановлении *d*-глюкозы амальгамой натрия получается шестизначный спирт — *d*-сорбит, находимый также и в растениях, например в ягодах рябины (*Sorbus aucuparia*), в соке вишен, слив, яблок, груш и т. д. Он получается также в смеси с *d*-маннитом при восстановлении *d*-фруктозы. Сорбит кристаллизуется из воды в тонких

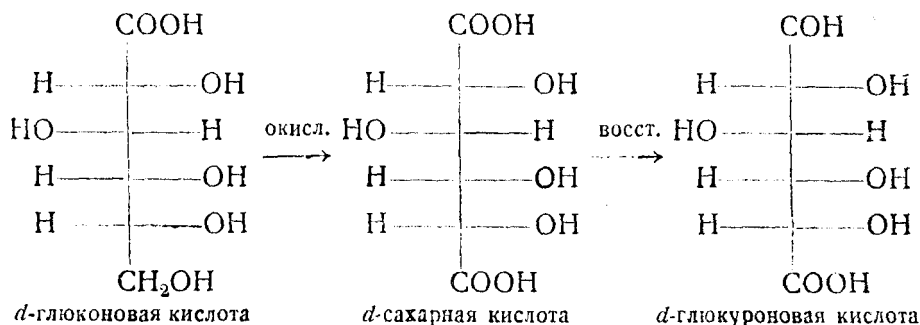
¹ Heflerich, Himmen, B., 61, 1825 [1928].

иглах, содержащих кристаллизационную воду, которая теряется при 100°; безводный плавится при 110—111°; $[\alpha]_D = -1,7^\circ$.



В новейшее время делаются попытки применить сорбит в качестве суррогата сахара, он выпущен в Германии в продажу¹ под названием сионон. Он обладает приятным сладким вкусом; по клиническим наблюдениям он безвреден для организма (в количестве до 70 г в сутки) и усваивается им.²

При окислении *d*-глюкозы получается сначала *d*-глюконовая, затем *d*-сахарная кислоты.



d-Глюконовая кислота $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$ с почти теоретическим выходом получается при окислении *d*-глюкозы, например при кипячении 10-процентного раствора глюкозы с желтой HgO и CaCO_3 .³ При выпаривании водных растворов глюконовой кислоты она получается в виде сиропа, из которого при продолжительном нагревании на водяной бане и стоянии в эксикаторе кристаллизуется лактон $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$ с т. пл. 130—135°.

Регорст⁴ получил недавно свободную *d*-глюконовую кислоту в кристаллическом виде; иглы с т. пл. 130—132°; показывает явление мутаротации в водных растворах (от $-6,7^\circ$ до $+12^\circ$) вследствие образования смеси γ - и δ -лактонов.

Для глюконовой кислоты характерны: фенилгидразид с т. пл. 200° и соль цинхонина. При нагревании с хинолином или пиридином до 140° *d*-глюконовая кислота превращается отчасти в эпимерную

¹ I. G. Farbenindustrie, см. Roth, Ind. and Eng. Chem., News Edition. Vol. 7. No 10, 5 [1929].

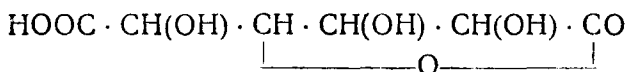
² Reinwein, C., 1929, II, 589.

³ Blanchetière, Bl., [4], 33, 345; C., 1923, III, 1066. Другие способы окисления глюкозы см. напр., Kiliani, B., 62, 588 [1929], Hönig, Ruziczka, ibid. 1434.

⁴ Rehorst, B., 61, 163 [1928].

с ней *d*-манноновую кислоту. При окислении перекисью водорода *d*-глюконовая кислота превращается в *d*-арабинозу (стр. 31), а при восстановлении ее лактона амальгамою Na образуется *d*-глюкоза.

d-Сахарная кислота $C_6H_{10}O_8$ образуется при окислении азотной кислотой *d*-глюкозы, *d*-глюконовой и глюкуроновой кислот, тростникового сахара, мальтозы, молочного сахара, крахмала и т. д.¹ В противоположность слизиной кислоте, которая получается наряду с *d*-сахарной при окислении молочного сахара, сахарная кислота легко растворима в воде и осаждается из растворов в виде кислой К-соли $C_6H_9O_8K$ (растворяется в 89 ч. холодной воды), или в виде нейтральной Ag-соли. Свободная сахарная кислота, получаемая действием H_2S на ее Pb-соль, представляет собой сироп, постепенно застывающий в кристаллы лактона $C_6H_8O_7$ с т. пл. 130—132°:



Регорсту удалось недавно получить в кристаллах свободную сахарную кислоту. Он разлагал Ag-соль сахарной кислоты соляной кислотой, замедляя образование лактона прибавлением смеси этилового и изобутилового спиртов; при испарении полученного раствора в вакууме выделялись кристаллы сахарной кислоты; т. пл. 125—126°; в водных растворах мутаротирует (от +6,9° до +21,4°) вследствие постепенного образования лактона.

d-Глюкуроновая кислота $C_6H_{10}O_7$ образуется при восстановлении лактона сахарной кислоты амальгамою Na² в небольшом количестве получается также при окислении *d*-глюкозы H_2O_2 ³. Имеет физиологическое значение; содержится в моче в виде глюкозидоподобных соединений с фенолами, спиртами, индоксилом и т. д.; нормальное суточное выделение взрослого человека достигает 0,3—0,4 г глюкуроновой кислоты, но ее количество возрастает при приеме внутрь различных веществ — хлорала, ментола, камфоры и т. д.; она соединяется с продуктами биологического окисления или восстановления этих веществ и делает их безвредными для организма; содержится также в крови.

В новейшее время обратили внимание на содержание *d*-глюкуроновой кислоты в растительных материалах, например в гуммиарабике, откуда ее удобно получать в чистом виде (см. ниже, стр. 236), в древесине,⁴ в оксидцеллюлозе⁵ и т. п.

Свободная кислота кристаллизуется в иглах⁶ с т. пл. 54°, показывает сильную мутаротацию, уд. вращение увеличивается с +12°

¹ Tollens, A., 227, 221 [1883]; 232, 186 [1886]; 245, 1 [1888]; 249, 215 [1889]; B., 21, 2148 [1888]; 39, 2191 [1906].

² E. Fischer, Piloty, B., 24, 522 [1891].

³ Jolles, Bio Z., 34, 242 [1911].

⁴ E. Schmidt, Meinel, Zintl, B., 60, 503 [1927].

⁵ Kalb, B., 60, 2514 [1927].

⁶ До самого последнего времени свободная глюкуроновая кислота была известна лишь в виде сиропа, но недавно Эрлиху (F. Ehrlich, B., 58, 1989 [1925]) удалось получить ее в кристаллах. Улучшенный способ приготовления ее — см. F. Ehrlich, Rehorst, B., 62, 628 [1929]; см. также Weinmanns, ibid. 1637.

до $+36^\circ$; лактон ее $C_6H_8O_6$ (глюкурон) кристалличен — таблицы с т. пл. 75° , $[\alpha]_D^{20} = +19^\circ$ (без мутаротации). Для глюкуроновой кислоты характерны: *p*-бромфенилгидразид $C_{12}H_{17}O_7N_2Br$ (иглы с т. пл. 236°) и цинхониновая соль.¹ Stereoформула *d*-глюкуроновой кислоты приведена выше на стр. 80.

Чувствительная цветная реакция на глюкуроновую кислоту предложена Толленсоном² при нагревании с 1-процентным спиртовым раствором нафторезорцина (1,3-диоксинафталина) и конц. соляной кислотой глюкуроновая кислота дает синее окрашивание; синее вещество извлекается эфиром и обладает характерным спектром поглощения.

l-Глюкоза, оптический антипод обычной *d*-глюкозы, не встречается в природных соединениях. Получается из *l*-арабинозы с помощью HCN через лактон *l*-глюконовой кислоты³. Stereoформулу *l*-глюкозы см. на прилагаемой таблице (конфигурация 20). По физическим свойствам вполне сходна с *d*-глюкозой за исключением противоположного по знаку вращения. В биохимическом отношении отличается от своего опт. антипода неспособностью к брожению.

(*dl*)-Глюкоза, рацемическая глюкоза, получается при смешении родных растворов *d*- и *l*-глюкозы; образуется также при восстановлении лактона (*dl*)-глюконовой кислоты⁴. Сироп; озазон идентичен с озазоном α -акрозы; лишь наполовину сбрасывается дрожжами, причем остается *l*-глюкоза.

2. Манноза.

d-Манноза, эпимер *d*-глюкозы, впервые была получена в чистом виде Э. Фишером⁵ при окислении природного *d*-маннита азотной кислотой, затем уже была найдена и в растительном мире. В свободном состоянии она встречается, например, в плодах *Apocynaceae*: *Corynocarpus laevigata*, в *Amorphophallus Konjak*, в апельсиновой корке и т. д.; в некоторых глюкозидах — например в строфантине, но чаще всего в виде высших углеводов, так называемых маннанов, которые при гидролизе дают или одну маннозу, или смесь ее с другими монозами (подробнее о маннанах см. главу VI третьей части этой книги).

Получают маннозу по способу Э. Фишера кипячением отбросов пуговичного производства (из скорлупы каменного ореха) с 6% HCl; образовавшуюся маннозу осаждают в виде фенилгидразона, который, в отличие от фенилгидразонов других моноз, трудно растворим в воде; гидразон разлагают затем соляной кислотой или альдегидами (стр. 32). Можно впрочем обойтись и без осаждения маннозы в виде фенилгидразона, если обрабатывать скорлупу каменного ореха по способу Гудсона⁶, измененному Суон Хардингом⁷.

¹ Neuberg, B., 33, 3320 [1900].

² Tollens, B., 41, 1788 [1908].

³ E. Fischer, B., 23, 2618 [1890].

⁴ E. Fischer, B., 23, 2620 [1890].

⁵ E. Fischer, Hirschberger, B., 21, 1805 [1888]; 22, 366 [1889].

⁶ Hudson, Am. Soc., 39, 470; C., 1918, I, 184.

⁷ T. Swann Harding, Sugar, 25, 583; C., 1924, I, 2746.

Чистая *d*-манноза кристаллизуется из спирта в ромбических призмах сладкого вкуса; т. пл. 132°; очень легко растворима в воде (248 ч. в 100 ч. воды при 17°), трудно в спирте. Показывает мутаротацию с изменением направления вращения: в свежеприготовленном водном растворе $[\alpha]_D = -13,6^\circ$, через 6 час. $= +14,2^\circ$.

По новейшим исследованиям¹ обычная манноза — β -форма с $[\alpha]_D^{20} = -16,5^\circ$, а α -форма с $[\alpha]_D^{20} = +30^\circ$ получается из нее при тех же условиях, при которых из α -глюкозы образуется β -глюкоза (стр. 87)².

d-Манноза эпитермна с *d*-глюкозой, что явствует из взаимных превращений при действии слабых щелочей (стр. 44), из взаимных перегруппировок *d*-глюконовой и *d*-манноновой кислот при нагревании с хинолином или пиридином и из идентичности озаонов обеих молекул. В стереоформулах их эпитермерия выражается в том, что конфигурация их молекул одинакова, за исключением различного расположения Н и (ОН) у 2-го С.

Как уже упоминалось выше, для маннозы характерен трудно-растворимый фенилгидразон, кристаллизующийся в призмах с т. пл. 204 — 205°.

Сбраживается дрожжами подобно *d*-глюкозе, но более медленно.

Из метилдериватов маннозы известны две изомерных тетраметилманнозы.³ Нормальная или 2, 3, 4, 6-тетраметилманноза получается метилированием α -метилманнозида с последующим отщеплением гидролизом глюкозидной метильной группы; сироп,⁴ перегоняющийся при 187° при давлении в 19 мм, $[\alpha]_D = +17,2^\circ$ (в метиловом спирте), не действует на раствор KMnO_4 , медленно реагирует с метиловым спиртом и HCl при нагревании до 100°. Изомерная γ -или 2, 3, 5, 6-тетраметилманноза получается при метилировании γ -метилманнозида; кристаллизуется в призмах, т. кип. 190° при 10 мм давления; $[\alpha]_D = +48,5^\circ$; энергично восстанавливает раствор KMnO_4 , быстро дает γ -тетраметилметилманнозид с CH_4O и HCl уже при 15°.

В нормальной тетраметилманнозе — амиленоксидное кольцо, а в γ -изомере — бутиленоксидное (см. выше, стр. 45).

При восстановлении маннозы амальгамой Na получается соответствующий шестизначный спирт — *d*-маннит, весьма распространенный в растениях; в больших количествах он содержится в так называемой манне — высушенном соке различных южных и тропических растений, например в манне дерева *Fraxinus Ornus* (Сицилия) до 55% маннита, откуда его извлекают горячей водой,⁵ еще

¹ Levene, Journ. Biol. Chem. 57, 329 [1923]; C, 1924 / 897.

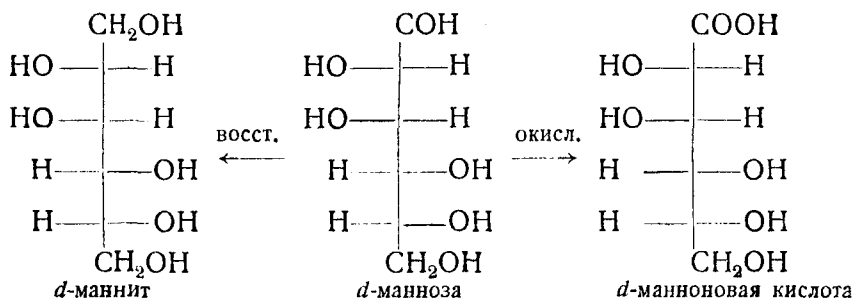
² Дэл (Dale), Am., Soc. 51, 2788 [1929], указывает на существование новой, третьей формы, *d*-маннозы, полученной им в виде двойного соединения с CaCl_2 состава $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Строение ее не выяснено.

³ Ли Льюис (Lee Lewis, Greene, Am. Soc., 50, 2813 [1928] удалось недавно получить 2, 3, 4, 6-тетраметилманнозу в кристаллическом виде; т. пл. 51°, $[\alpha]_D^{20} = +27,6^\circ$ (в CH_4O).

⁴ Irvine, Burst, Soc., 125, 1343 [1924].

⁵ Ruspini, A., 65, 203 [1848].

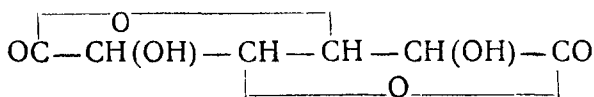
больше его в австралийской манне из *Myorogum platycarpum* — до 90%. ¹ Маннит кристаллизуется из воды в ромбических призмах, из спирта — в иглах с т. пл. 165—166°; $[\alpha]_D = -0,25^\circ$.



При окислении манноза превращается сначала в *d*-манноновую, затем в *d*-манносахарную кислоты.

d-Манноновая кислота ² — сироп, постепенно превращающийся при нагревании на водяной бане в кристаллический лактон с т. пл. 149° — 153°.

d-Манносахарная кислота ³ не изолирована как таковая, при выпаривании ее водных растворов кристаллизуется ее ди-лактон:



В отличие от *d*-сахарной кислоты кислая К-соль ее легко растворима в воде; характерен для нее нерастворимый в воде бисфенилгидразид $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6 (\text{NHNHC}_6\text{H}_5)_2$ с т. пл. 212°.

d-Манноза, опти. антипод *d*-маннозы, не встречается в природе. Stereoформулу ее см. на прилагаемой таблице (конфигурация 23). Получается из *l*-арабинозы с помощью HCN, через лактон *l*-манновой кислоты. ⁴ Сироп.

(*dl*)-Манноза, рацемическая манноза, получается окислением (*dl*)-маннита азотной кислотой. ⁵ Кристаллы с т. пл. 132—133°. При брожении ее остается нетронутой *l*-манноза. В организме животных отчасти превращается в (*dl*)-глюкозу; в моче появляются кроме (*dl*)-маннозы и (*dl*)-глюкозы еще *l*-манноза и *l*-глюкоза, так как *d*-формы сильнее разрушаются организмом ⁶.

3. Галактоза.

d-Галактоза не встречается в свободном состоянии в природе, зато весьма распространена в виде полиоз (молочный сахар,

¹ Flückiger, Archiv der Pharmazie, 232, 313 [1894].

² E. Fischer, Hirschberger, B., 22, 3219 [1889]; 23, 800 [1890]; Clowes, Tollens, A. 310, 170 [1900].

³ E. Fischer, Wirthle, B., 24, 539 [1891].

⁴ E. Fischer, B., 23, 373 [1890].

⁵ E. Fischer, B., 23, 390 [1890].

⁶ Neuberg, Mayer., 37, 530 [1890].

раффиноза, галактаны, галакто-арабаны и др.), реже в виде глюкозидов (дигитонин, миртиколорин и др.). Галактаны и галактоарабаны содержатся во многих растениях—в незрелой свекле, в агар-агаре, в семенах люцерны; встречаются также галактоманнаны (в цареградских стручках, в плодах *Strychnos Ignatii*), галактоксиланы (в ячмене, пшенице); многие растительные слизи дают при гидролизе галактозу наряду с глюкозой, арабинозой, ксилозой.

Обычно получают *d*-галактозу гидролизом молочного сахара; нагревают 1 ч. мол. сахара с 10 ч. 2-процентной серной кислоты 4 часа на водяной бане, удаляют H_2SO_4 прибавлением $BaCO_3$, фильтруют и упаривают фильтрат до густоты сиропа, который через 1—2 дня кристаллизуется; перекристаллизовывают из 70% спирта.¹ Или же подвергают инвертированный молочный сахар брожению—сначала разрушается *d*-глюкоза, остается *d*-галактоза, которая бродит гораздо медленнее; некоторые расы дрожжей совершенно не действуют на галактозу, например *Saccharomyces Ludvigii*.²

Галактоза кристаллизуется из воды в больших призмах с 1 мол. H_2O , из спирта—в безводных шестигранных таблицах; безводная плавится при 165°. Растворяется в 9,7 ч. воды при 0°; показывает мутаротацию: первоначальное вращение $[\alpha]_D = +144^\circ$ уменьшается до $+82^\circ$; соответственно этому галактоза существует в двух формах: обычная галактоза— α -форма, β -форма получается из нее нагреванием водного раствора с небольшим количеством Na_2HPO_4 и осаждением спиртом,³ или же растворением галактозы в водном растворе NH_3 и осаждением спиртом и эфиром.⁴ β -Галактоза тоже кристаллична, вращение ее сначала $[\alpha]_D = +52^\circ$; окончательное вращение $+82^\circ$ соответствует равновесию между α -и β -формами.

Рибер⁵ и Шлюбах⁶ обратили внимание на то, что кроме α - и β -форм *d*-галактозы в растворах присутствует еще третья неустойчивая форма (вероятно γ -галактоза); в состоянии равновесия она содержится в довольно значительном количестве—от 12 до 27%. Шлюбаху удалось доказать ее присутствие также и препаративным путем—он изолировал ее ацетат.

Для галактозы характерны: трудно растворимый в воде метилфенилгидразон $(OH)CH_2 \cdot (CHOH)_4 \cdot CH:NN(CH_3)(C_6H_5)$ с т. пл. 190—191° и образование слизи кислоты при окислении HNO_3 .

Михель⁷ получил ангидрид галактозы галактозан, исходя из ацетобромгалактозы. Большие призмы с т. пл. 221°; $[\alpha]_D^{21} = +21,9^\circ$; почти совсем не восстанавливает фелингову жидкость; холодные кислоты на него не действуют, при долгом кипячении с ними он превращается в *d*-галактозу. В незначительном количестве галактозан образуется также при перегонке галактозы в высоком вакууме.

¹ Spixhlet, J. pr. [2] 21, 269 [1880]. Ost., B., 23, 3006 [1890].

² Thomas, C. r. 134, 610 [1902].

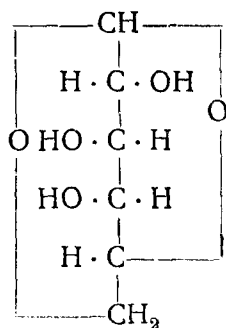
³ Tanret, Bl. [3] 15, 199 [1896].

⁴ Levene, Journ. Biol. Chem. 57, 329 [1923]; C., 1924 I, 898.

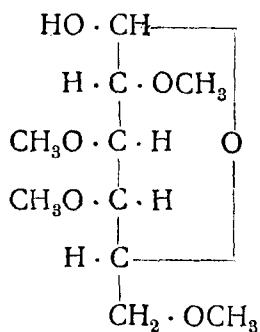
⁵ Riiber, B. 59, 2266 [1926].

⁶ Schlubach, Prochownick, B., 62, 1502 [1929].

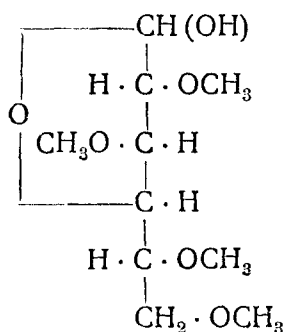
⁷ Micheel, B., 62, 687 [1929].



Известны изомерные тетраметилгалактозы. Нормальная или 2, 3, 4, 6-тетраметилгалактоза получается при гидролизе лактозы¹ и раффинозы². Раньше она описывалась как сироп, но недавно Шлюбаху³ удалось получить ее в кристаллах с т. пл. 71—72°; в высоком вакууме (при давлении в 0,01 мм) она перегоняется при 96°; вращает вправо с мутаротацией: $[\alpha]_D^{17}$ уменьшается от +142° до 118°. Прежде⁴ доказывает присутствие в ней амиленоксидного кольца (1,5).



Норм. тетраметил-
галактоза



γ-тетраметил-
галактоза

Хеурзс⁵ получил изомерную γ-тетраметилгалактозу исходя из γ-метилгалактозида, в виде бесцветной жидкости с т. кип. 136° при давлении в 0,05 мм, $[\alpha]_D = -21,2^\circ$; этот γ-изомер содержит бутиленоксидное кольцо и является поэтому 2, 3, 5, 6-тетраметилгалактозой. Подобно всем γ-формам восстанавливает нейтральный раствор KMnO_4 .

При восстановлении галактозы образуется опт. неактивный, вследствие внутримолекулярной компенсации, шестизначный спирт дульцит, встречающийся также в растениях (*Melampyrum nemorosum*, *Egonymus europaeus* и др.); манна с Мадагаскара почти целиком состоит из дульцита. Кристаллы с т. пл. 188°.

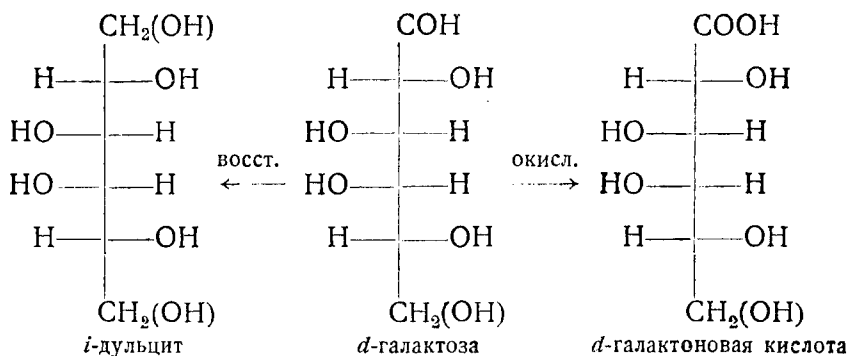
¹ Haworth, Leitch, Soc., 113, 188 [1918].

² Haworth, Hirst, Ruell, Soc., 123, 3125 [1923].

³ Schlubach, Moog, B., 56. 1957 [1923].

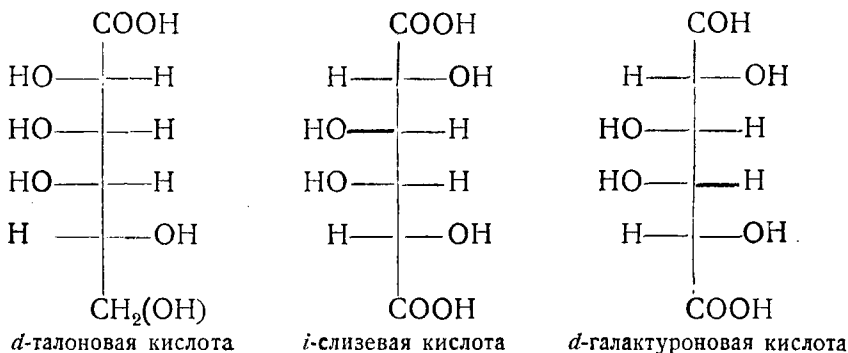
⁴ Pryde, Soc., 123, 1808 [1923].

⁵ Haworth, Ruell, Westgarth, Soc., 125, 2468 [1924].



При окислении галактоза дает сначала *d*-галактоновую, затем опт. неактивную слизевую кислоты.

d-Галактоновая кислота ¹ выделяется в виде игл при испарении ее растворов в вакуум-эксикаторе. Легко превращается в кристаллический лактон с т. пл. 90—92°. При нагревании с хинолином или пиридином отчасти превращается в эпимерную *d*-талоновую кислоту ².



Слизевая кислота ³ образуется при окислении азотной кислотой галактозы и содержащих ее полиоз: лактозы, раффинозы и др. Микрокристаллический порошок, трудно растворимый в воде (в 300 ч. холодной воды); т. пл. 213°. При восстановлении дает (*dl*)-галактоновую кислоту.

d-Галактуроновая кислота играет важную роль в растительном мире, так как входит в состав широко-распространенных пектиновых веществ. Раньше она была очень мало изучена, но в новейшее время Эрлиху ⁴ удалось получить ее в чистом кристаллическом виде; т. пл. 159°, $[\alpha]_D$ изменяется от +33,5° до +53,4°.

L-Галактоза, опт. антипод обычной *d*-галактозы, не встречается в природе; получается в остатке при брожении рацемической галактозы. ⁵ Кристаллы с т. пл. 162—163°; вращение по знаку про-

¹ Killani, B., 13, 2307 [1880]; 18, 1552 [1885].

² Fischer, B., 24, 3622 [1891].

³ Tollens, Kent., A., 227, 222 [1885].

⁴ F. Ehrlich, Hertz, C., 1924 I, 2797.

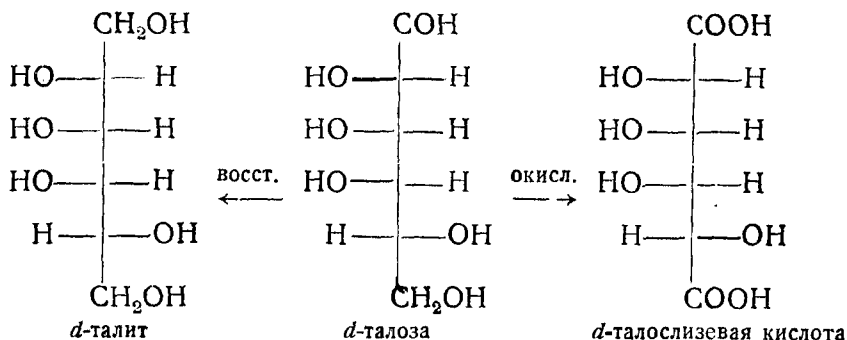
⁵ E. Fischer, B., 25, 1259 [1892].

тивоположно вращению *d*-галактозы. При восстановлении дает тот же дульцит, который получается из *d*-галактозы, при окислении — сначала *i*-галактоновую, затем *i*-слизевую кислоту. Стереформулу *l*-галактозы см. в таблице (конфигурация 27).

(*dl*)-Галактоза, рацемическая галактоза, получается при окислении дульцита перекисью водорода.¹ Образуется также при гидролизе некоторых растительных продуктов, например шагуалгумми² и японского нори.³ Кристаллизуется в призмах с т. пл. 143—144°.

4. Талоза и другие альдогексозы.

d-Талоза, эпимер *d*-галактозы получается в виде сиропа при восстановлении лактона *d*-талоновой кислоты, образующейся эпимеризацией *d*-галактоновой кислоты (см. выше).⁴ Вращает вправо, $[\alpha]_D = +14^\circ$. Фенилозазон идентичен с фенилозазоном *d*-галактозы. При восстановлении дает шестизначный спирт — талит (сироп), при окислении — сначала *d*-талоновую, затем *d*-талослизевую кислоты.



d-Талослизевая кислота⁵ кристаллизуется в листочках с т. пл. 158°, очень легко растворима в воде, так же как и ее кислая К-соль; вращает вправо.

Оптический антипод *d*-талозы — *l*-талоза — пока еще не получен.

Из других стереоизомерных альдогексоз получены синтетически следующие: *d*- и *l*-гулозы,⁶ *d*- и *l*-идозы,⁷ *d*-аллоза⁸ и *d*-альтроза.⁹

¹ Neuberg, Wohlgemuth, H., 36, 219 [1902].

² Winterstein, B., 31, 1572 [1898].

³ Olhima, Tollens, B., 34, 1424 [1901].

⁴ Более удобный способ получения *d*-талозы предложен недавно Брауном: Braun, Bayer B., 58, 2215 [1925].

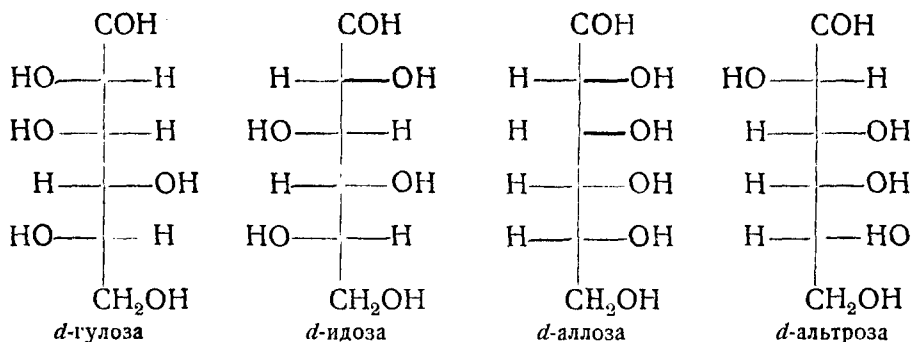
⁵ E. Fischer, B., 24, 3625 [1891].

⁶ E. Fischer, Piloty, B., 24, 526, [1891]; E. Fischer, Stael, *ibid.*, 532.

⁷ E. Fischer, Fay, B., 28, 1982 [1895].

⁸ Levene, Jacobs, B., 43, 3147 [1910].

⁹ Levene, Jacobs, B., 43, 3141 [1910].



Все они получены лишь в виде сиропов, а не в кристаллах, поэтому можно сомневаться в их чистоте и однородности. Как видно из стереоформул, гулоза эпимерна с идозой, а аллоза с альтрозой.

Не останавливаясь более подробно на этих альдогексозах, потому что они не содержатся в природных продуктах и не имеют практического значения; знание этих гексоз и их генетической связи с остальными гексозами, а также и с пентозами, имело однако чрезвычайно важное значение при выяснении конфигураций всех моноз (подробнее см. в главе XIII).

В. КЕТОГЕКСОЗЫ.

I. Фруктоза.

d-Фруктоза, левулоза, фруктовый сахар, была открыта в 1847 г. Дюбрунфо при изучении гидролитического расщепления тростникового сахара; в кристаллическом виде была получена однако значительно позднее — в 1881 г. Юнгфлейшем. Часто встречается в растениях вместе с *d*-глюкозой, например, в соке сладких плодов; смесью равных количеств этих двух гексоз является так называемый инвертированный сахар, получаемый гидролитическим расщеплением тростникового сахара. Пчелиный мед состоит из инвертированного сахара (80%), с примесью воды (16—18%), воска и небольшого количества белковых веществ. Кроме тростникового сахара фруктоза входит в состав и других полиоз: гентянозы, туранозы, раффинозы, стахиозы, мелецитозы и инулина.

Самым удобным способом получения чистой фруктозы является гидролиз инулина слабой соляной кислотой,¹ который ведут например так: смесь 100 г инулина и 250 см³ воды, содержащей 0,5 г HCl, нагревают при встряхивании полчаса на кипящей водяной бане; затем прибавляют 1,5 г NaHCO₃ и сгущают раствор сначала при 60°, потом в эксикаторе над H₂SO₄ до густоты сиропа, который извлекают абсол. спиртом, через 24 часа сливают спиртовый раствор и, по прибавлении затравки из нескольких кристаллов фруктозы, оставляют стоять 3—4 дня. Выделившуюся кристаллическую массу перекристаллизовывают из абсол. спирта, прибавляя затравку из кристаллов фруктозы.

¹ Wohl, B., 23, 2208 [1890]; Düll, Ch. Z., 19, 216 [1895]; Stein, Ch. Z., 32, 426 [1908].

Можно получить чистую фруктозу из инвертированного сахара, пользуясь тем, что фруктоза дает нерастворимое в холодной воде соединение с известью $C_6H_{12}O_6 \cdot Ca(OH)_2$.¹ Пользуясь этим соединением, вообще можно выделять фруктозу из ее смесей с другими монозами.

Искусственно *d*-фруктоза получается при окислении *d*-маннита азотной кислотой² или биологическим окислением его *Bacterium xylinum*,³ при действии слабых щелочей на *d*-глюкозу или *d*-маннозу (стр. 34), при долгом состоянии раствора *d*-глюкозы в крепкой H_2SO_4 .⁴

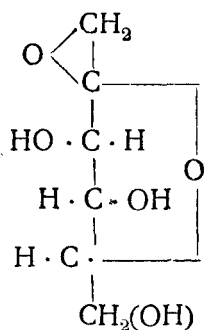
Из водных растворов фруктоза кристаллизуется в иглах с кристаллизационной водой, состава $2C_6H_{12}O_6 + H_2O$, из спиртовых растворов — в безводных ромбических призмах. Сильно вращает влево, показывает мутаротацию: ⁵ $[\alpha]_D^{20}$ уменьшается до 93° . На вкус значительно более сладка, чем тростниковый сахар, примерно на 70% . Очень легко растворима в воде, в спирте растворяется легче, чем глюкоза (1 ч. фруктозы в 12 ч. абсол. спирта при 17°), также в ацетоне и в смеси спирта из эфира.

Фенилозазон *d*-фруктозы идентичен с фенилозазонами *d*-глюкозы и *d*-маннозы.

При нагревании фруктозы под уменьшенным давлением (при 15—20 мм) до $115-120^\circ$ в течение 2—3 час. она теряет H_2O и превращается в ангидрид — левулозан⁶ $C_6H_{10}O_5$; он представляет собой белый неясно кристаллический порошок кислого и горького вкуса, очень гигроскопичный, очень легко растворимый в воде; $[\alpha]_D^{20} = +18,6^\circ$. При кипячении с водою, скорее с 1% H_2SO_4 , дает обратно *d*-фруктозу. При ацетилировании его образуется триацетат с т. пл. 85° . Восстанавливает фелингову жидкость, дает озазон.

Шлюбах и Эльснер⁷ изолировали ангидрид γ -фруктозы из продуктов действия ацетона и HCl на фруктозу. Строение его определено методом метилирования; полученная из него триметилфруктоза оказалась идентичной с 3, 4, 6-триметилфруктозой — (2,5) из метилированного инулина.⁸

При действии метилового спирта, содержащего HCl , *d*-фруктоза дает метилфруктозид⁹ (I), сироп, представляющий смесь α - и β -форм; при метилировании его получается смесь α - и β -форм тетраметилметилфруктозида¹⁰ (II). Это последнее соединение при нагревании с разбавленной соляной кис-



¹ Новые способы, пригодные для приготовления значительных количеств чистой кристаллической фруктозы — см. T. Swann Harding, Sugar 25, 406; C., 1924, I, 2015 и Jackson, Silsbee, Proffitt, Ind. and Eng. Chemistry, 16, 1250 [1924].

² E. Fischer, B., 20, 834 [1887]; 21, 1805 [1888], 23, 2125 [1890].

³ Bertrand, A., ch. [8]; 3, 228 [1904].

⁴ Ost. Z. ang. 18, 1170 [1905].

⁵ По Гудсону (Hudson, Yanovsky, Am. Soc. 39, 1035 [1917]; 47, 268 [1925]) обычная фруктоза — β -форма и ее уд. вращение равно -133° ; α -форма не получена еще в чистом виде. Гудсон вычисляет ее вращение $= +34^\circ$.

⁶ Pictet, Reilly, Helv., 4, 613; C., [1921]. III, 944.

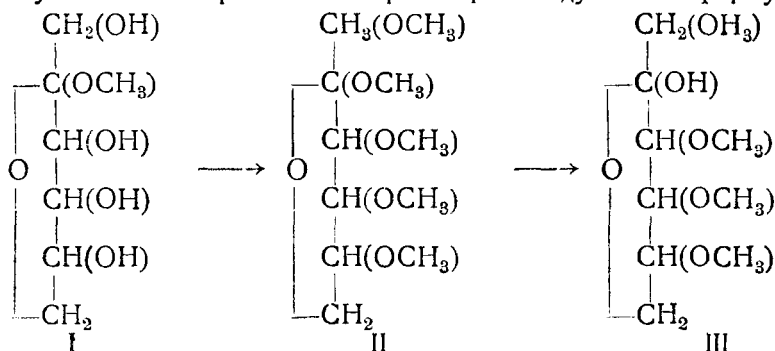
⁷ Schlubach, Flsner, Naturwiss., 16, 772, C., 1928, II, 2126.

⁸ Haworth, Learner, Soc. [1928], 619.

⁹ E. Fischer, B., 28, 1160 [1895].

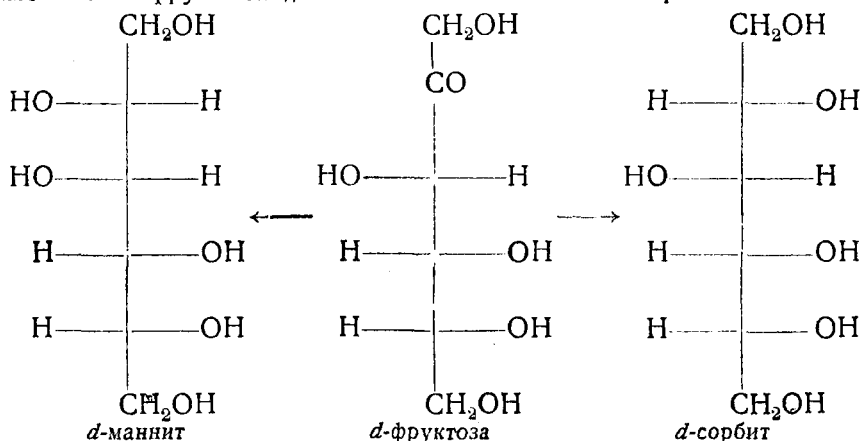
¹⁰ Purdie, Paul, Soc. 91, 293 [1907].

лотой дает 1, 3, 4, 5-тетраметилфруктозу (III), существующую в двух формах: α и β ; α -форма выделяется из сиропообразной смеси обеих формул в кристаллах с т. пл. 98—99°; начальное вращение водных растворов уменьшается от $[\alpha]_D = -124,7^\circ$ до $121,3^\circ$, что соответствует установлению равновесия в растворе между обеими формулами.



1, 3, 4, 6 или γ -тетраметилфруктоза получается при гидролизе метилированных полиоз, содержащих фруктозу: тростникового сахара¹ и раффинозы². Она же получается (через тетраметилметил- γ -фруктозид) при метилировании γ -триметилфруктозы — первоначального продукта гидролиза метилированного инулина.³ Она содержит бутиленоксидное кольцо и является дериватом неустойчивой, неизвестной в свободном состоянии γ -фруктозы, структурная формула которой приведена выше на стр. 48. Сироп, перегоняющийся при 110° при давлении в 0,2 мм: $[\alpha]_D = +31,7^\circ$.

γ -Триметилфруктоза, получаемая гидролизом метилированного инулина, представляет собой густой сироп, перегоняющийся при 146° при давлении в 0,37 мм. Моментально восстанавливает KMnO_4 и фелингову жидкость: $[\alpha]_D^{15} = +30,5^\circ$. При восстановлении амальгамой Na *d*-фруктоза дает смесь *d*-маннита и *d*-сорбита.⁴



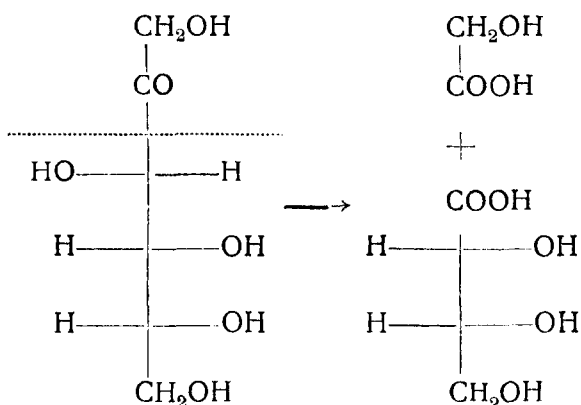
¹ Haworth, Soc. 177, 199 [1920]; Haworth, Linnel, Soc., 123, 294 [1923].

² Haworth, Hirst, Linnel, Soc., 123, 3125 [1923].

³ Irvine, Steele, Soc. 117, 1474 [1920]; 121, 1060 [1922].

⁴ E. Fischer, B., 23, 3864 [1890].

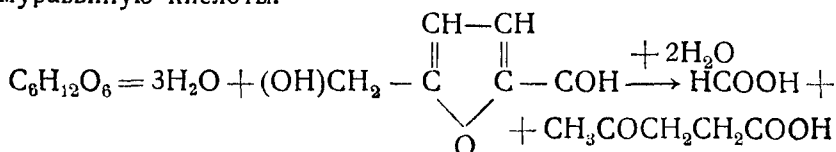
При окислении HgO в присутствии Ba(OH)_2 *d*-фруктоза дает смесь гликолевой и *d*-эритроновой кислот.¹



При более энергичном окислении азотной кислотой получают щавелевую, виноградную, мезовинную и гликолевую кислоты.

d-Фруктоза сбраживается дрожжами так же легко, как и *d*-глюкоза. Для фруктозы характерны: трудно растворимый фруктозат Са (см. выше), отсутствие сахарной и слизиной кислот в продуктах окисления, кристаллические циангидрин² и метилфенилозозон,³ легко растворимый β -нафтилгидразон.⁴

При нагревании фруктозы с кислотами сначала образуется оксиметилфурфурол, который затем превращается в левулиновую и муравьиную кислоты.⁵



l-Фруктоза, опт. антипод обыкновенной *d*-фруктозы, остается после брожения рацемической фруктозы.⁶ Не изолирована в чистом виде.

(*dl*)-Фруктоза, рацемическая фруктоза, α -акроза. Различные способы синтетического получения рацемической фруктозы уже были приведены выше (см. стр. 17 и 18). Кристаллизуется в иглах с т. пл. 129—30°; дает фенилозозон, идентичный с фенилозонами рацемических глюкозы и маннозы.

Акроза послужила в руках Э. Фишера⁷ исходным материалом для синтезов природных моноз, которые были выполнены

¹ Börnstein, Herzfeld, B., 18, 3354 [1885].

² Kiliani, B., 18, 3068 [1885]; 19, 221 [1886]; 23, 449 [1890].

³ Neuberg, B., 35, 960 [1902].

⁴ Hilger, Rothenfusser, B., 35, 4444 [1902].

⁵ Conrad, Guthzeit, B., 19, 2572. 2849 [1886]. Lintner, Dull, Ch. Z., 19, 166, 216 [1895]; Kiermayer, ibid, 1003. van Ekenstein, Blanksma, B., 43, 2355 [1910]. Pummer Gump. B., 56, 999 [1923].

⁶ E. Fischer, B., 23, 2618 и 3889 [1890].

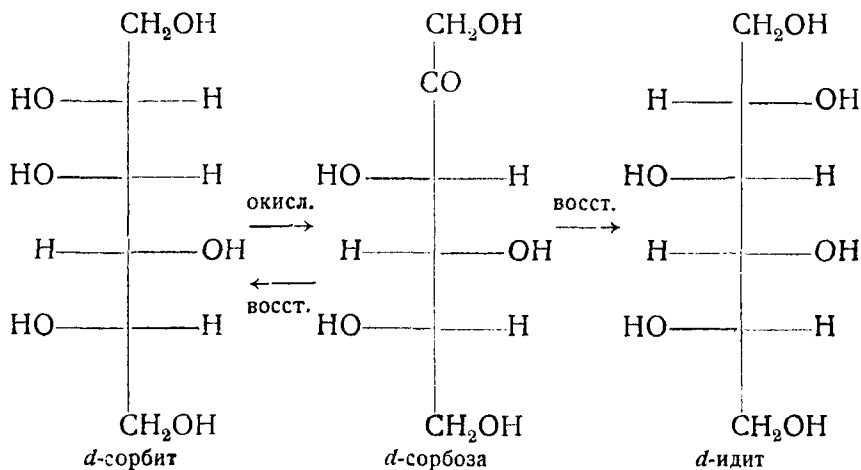
⁷ E. Fischer, B., 20, 1093 и 3384 [1887]; 22, 97 [1889]; 23, 370 и 799 [1890].

им по следующей схеме: при восстановлении (*dl*)-фруктозы был получен (*dl*)-маннит, который был затем окислен в (*dl*)-манноновую кислоту, рацемическая кислота была расщеплена на компоненты с помощью стрихниновых и морфиновых солей; при восстановлении лактона *d*-манноновой кислот получена *d*-манноза; *d*-манноновая кислота превращена в *d*-глюконовую кислоту нагреванием с пиридином; лактон *d*-глюконовой кислоты при восстановлении дал *d*-глюкозу; *d*-манноза и *d*-глюкоза через озоны превращены в *d*-фруктозу.

2. Сорбоза и другие кетогексозы.

d-Сорбоза была впервые получена Пелузом (1852 г.) из сока рябины (*Sorbus aucuparia*). Впоследствии оказалось однако, что сок этот содержит не сорбозу, а *d*-сорбит, который при стоянии сока на воздухе окисляется бактериями (*Bact. xylinum*) в *d*-сорбозу.

Сорбоза кристаллизуется в ромбических кристаллах очень сладкого вкуса, т. пл. 165°, очень легко растворима в воде и трудно в спирте (0,2 ч. в 100 ч. абсол. спирта при 17°; $[\alpha]_D^{20} = -42,6^\circ$. Фенилозозон идентичен с фенилозозонами *d*-гулозы и *d*-идозы,¹ чем и определяется ее конфигурация; сорбоза занимает по отношению к этим двум альдозам такое же положение, как *d*-фруктоза к *d*-глюкозе и *d*-маннозе. Эта связь выражается также тем, что при восстановлении *d*-сорбозы получается смесь *d*-идита и *d*-сорбита,² который образуется также при восстановлении *d*-гулозы.

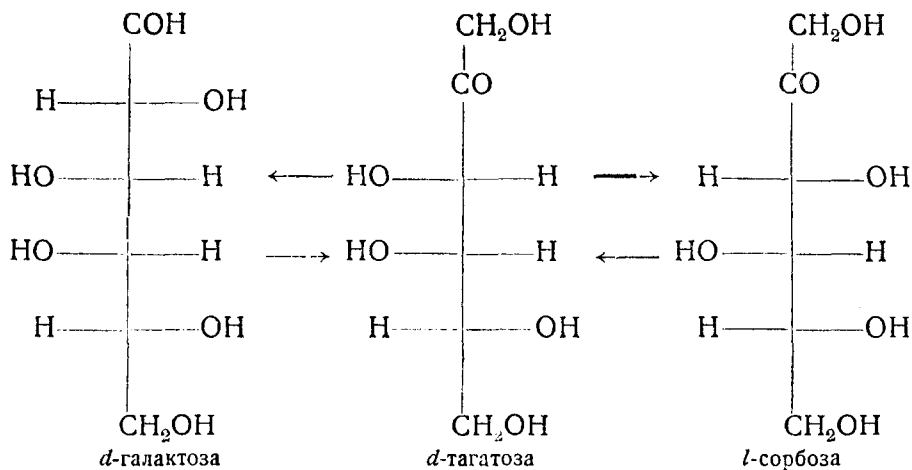


l-Сорбоза образуется при нагревании, в течение 3 час. до 70°, 20-процентного раствора *d*-галактозы с 3% KOH, наряду с *d*-талозой, *d*-тагатозой и галтозой.³ Кристаллы: $[\alpha]_D^{20} = +42,6^\circ$.

¹ E. Fischer, B., 20, 827 [1887]; 28, 1982 [1905].

² Bertrand, A. ch., [8] 3, 240 [1904].

³ Lobry de Bruyn, van Ekenstein, R., 16, 267 [1897]; 19, 5, [1900].



(*dl* Сорбоза, β -акроза кристаллизуется (ромбические таблицы с т. пл. 162—163°) при испарении смеси растворов равных количеств *d*- и *l*-сорбозы. Получается также при альдольной конденсации CH_2O и глицеринового альдегида.¹

d-Тагатоza образует кристаллы с т. пл. 124°, $[\alpha]_D = +1^\circ$. Озон идентичен с озонами *d*-талозы и *d*-галактозы. При восстановлении натриевой амальгамой дает смесь *d*-талита и *i*-дульцита.

Для краткости не останавливаемся на не имеющих большого значения и притом не полученных еще в чистом виде (сиропы) кетогексозах: галтозе, глутозе, какаоze и др.

С. АМИНОГЕКСОЗЫ.

В близкой связи с гексозами находятся их аминодериваты, которые по своему строению являются альдо- или кетогексозами, у которых одна гидроксильная группа замещена аминогруппой. Сюда относится природный *d*-глюкозамин и синтетические озамины.

d-Глюкозамин, хитозамин, был получен впервые кипячением хитина панцрей рака с соляной кислотой (Ледерхозе, 1876 г.), затем из „целлюлозы“ грибов, весьма сходной с хитином (Винтерштейн),² и при расщеплении глюкотеидов, входящих в состав животных слизей.³

При гидролизе хитина действием HCl получается хлористоводородная соль глюкозамина $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$ в виде прекрасных блестящих кристаллов сладкого вкуса, легко растворимых в воде; показывает сильную мутаротацию: $[\alpha]_D^{20} = +100^\circ \longrightarrow +72,5^\circ$, соответственно чему соль эта получена в двух модификациях: α и β .⁴

¹ Küster, Schoder, H., 141, 110 [1924]. Schmitz, B., 46, 2327 [1913].

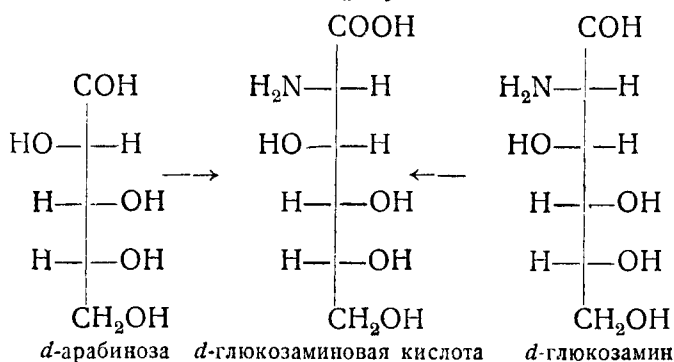
² Winterstein, B., 27, 3113 [1894], 28, 167 и 1372 [1895]. Gilson, B., 28, 821 [1895].

³ Müller, Zeitschrift für Biologie, 42, 483, 513 и 517 [1901].

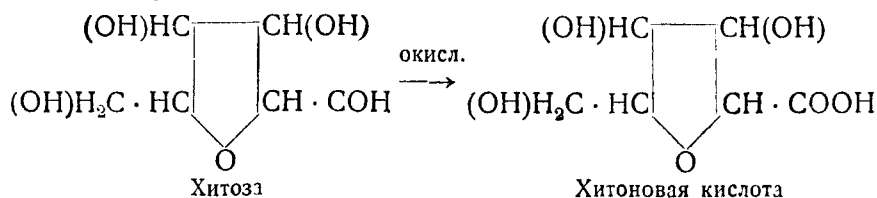
⁴ Tanret, Bl., [3] 17, 802 [1897].

Свободный глюкозамин $C_6H_{13}O_5N$ получается из HCl-соли действием диэтиламина ¹ или метилата Na. ² Иглы с т. пл. 110°, очень легко растворимые в воде, раствор показывает щелочную реакцию; легко восстанавливает соли тяжелых металлов; вращает вправо, $[\alpha] = +48^\circ$.

На близкую структурную связь глюкозамина с *d*-глюкозой указал впервые Тиманн, ³ получивший фенилозаксон глюкозы при действии фенилгидразина на глюкозамин. Э. Фишер и Тиманн ⁴ получили затем, при окислении глюкозамина бромной водой, *d*-глюкозаминовую кислоту, которую Э. Фишер и Лейхс ⁵ синтезировали из *d*-арабинозы, с помощью NCN и NH₃; с другой стороны, Нейберг ⁶ при восстановлении этой кислоты с помощью HJ получил α-аминокапроновую кислоту. Все это с несомненностью указывает на то, что *d*-глюкозамин представляет собою *d*-глюкозу или *d*-маннозу, у которых гидроксильная группа, связанная со 2-м С, замещена аминогруппой. Пространственное расположение Н и NH₂ у этого С в молекуле глюкозамина выяснено лишь недавно; оказалось, что глюкозамин обладает конфигурацией *d*-маннозы. ⁷



При действии NHO₂ глюкозамин не дает однако, как бы следовало ожидать, маннозы, а образуется другое сахаристое вещество — хитоза, не полученная еще в чистом виде (сироп). Основываясь на этой связи с хитозой, глюкозамин называли раньше хитозамином, пока Э. Фишер не установил его генетическую связь с *d*-арабинозой; он считает хитозу за дериват гидрофурана и придает ей следующее строение: ⁸



¹ Breuer, B., 31, 2194 [1898].

² Lobry de Bruyn, van Ekenstein, B., 31, 2476 [1898].

³ Tiemann, B., 19, 49 [1886].

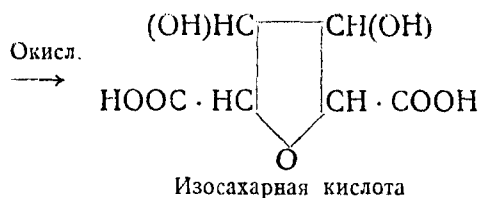
⁴ E. Fischer, Tiemann, B., 27, 138 [1894].

⁵ E. Fischer, Leuchs, B., 35, 3802 [1902]; 36, 24 [1903].

⁶ Neuberger, B., 35, 4009 [1902].

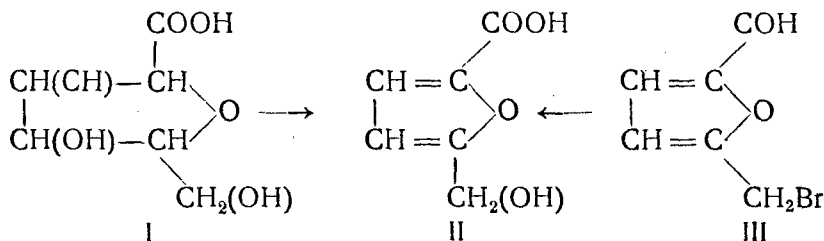
⁷ Levene, Bio Z., 124, 38 [1921].

⁸ E. Fischer, Andreae, B., 36, 2587 [1903].

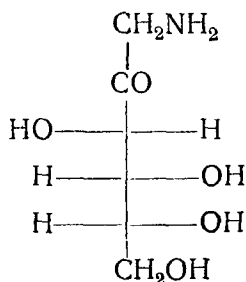


При окислении хитоза дает сначала хитоновую, затем изосахарную кислоты. Хитоновая кислота получается в виде сиропа с $[\alpha]_D^{20} = +44,50$; она изомерна с лактонами гексоновых кислот. Изосахарная кислота образует ромбические кристаллы с т. пл. 185° , вращает вправо, $[\alpha]_D = +46^\circ$.

Структурная формула хитозы, предложенная Э. Фишером, нашла в новейшее время подтверждение в работе Хеуордса;¹ он получил отщеплением 2 молекул воды из хитоновой кислоты (I) при нагревании ее с уксусным ангидридом и уксуснонатриевой солью, ω -окси-5-метил-фуран-карбоновую кислоту (II), которая уже давно была известна, — она образуется при действии окиси серебра на ω -бром-5-метил-фурфурол (III), причем происходит окисление и замена брома гидроксильной группой.²



Структурно изомерны с глюкозамином озамины, которые получают синтетически из озаонов гексоз, восстановлением их Zn-пылью и уксусной кислотой; они содержат группу $\text{CO}-\text{CH}_2\text{NH}_2$, которая при действии HNO_2 превращается в $\text{CO}-\text{CH}_2(\text{OH})$, причем из озаминов получают кетозы. При дальнейшем восстановлении озамины переходят в аминоспирты с группой $\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{NH}_2$, которые могут быть получены также восстановлением оксимов альдоз:

$$(\text{OH})\text{CH}_2 \cdot (\text{CHOH})_4 \cdot \text{CH} : \text{N}(\text{OH}) \longrightarrow (\text{OH})\text{CH}_2 \cdot (\text{CHOH})_4 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2.$$


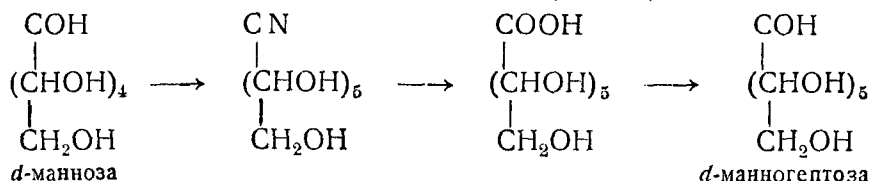
¹ Haworth, Hirst, Nicholson, Soc., [1927], 1513.

² Fenton, Gostling, Soc., 75, 429 [1899].

Изоглюкозамин, *d*-фруктозамин получается восстановлением фенилозона *d*-глюкозы.¹ Сироп; водные растворы солей сильно вращают влево. С фенилгидразином дает обратно фенилозон *d*-глюкозы. При действии HNO_2 получается *d*-фруктоза.

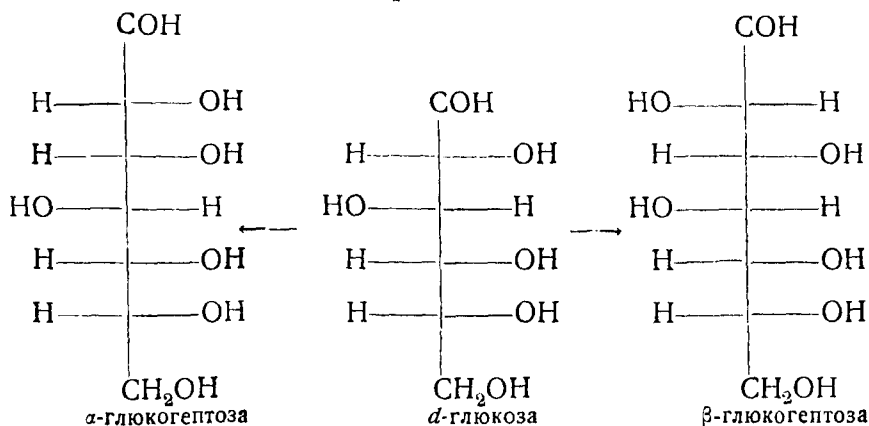
XII. ГЕПТОЗЫ, ОКТОЗЫ, НОНОЗЫ.

Монозы с числом атомов углерода, превышающим 6, не встречаются в природе;² найдены лишь семизначные спирты: персеит (в плодах и листьях *Laurus persea*) и волемит (в грибе *Lactarius volemus* и в корнях *Primula grandiflora*). Но довольно много высших моноз получено синтетически, исходя из альдогексоз и применяя к ним реакцию Килиани—Фишера (стр. 34); например:



Заметим между прочим, что при восстановлении *d*-манногептозы получается природный персеит. При применении реакции Килиани—Фишера к манногептозе получается маннооктоза $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_8$ и затем таким же образом маннононоза $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_9$;³ подобно самой маннозе все они дают трудно растворимые в воде фенилгидразоны.

В ряду *d*-глюкозы высшие монозы получены вплоть до глюкодекозы $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$.⁴ Из *d*-глюкозы при применении к ней реакции Килиани—Фишера получается смесь двух стереоизомерных *d*-глюкогептоз:⁵ α и β ; α -глюкогептоза очень хорошо кристаллизуется, $[\alpha]_D^{20} = -19,7^\circ$; β -глюкогептоза представляет собой сироп; обе они дают один и тот же фенилозозон.



¹ E. Fischer, B., 19, 1921, [1886]; 20, 2570 [1887]; 27, 3215 [1894].

² Лишь в новейшее время найдены 2 кетогептозы: в плодах *Persea gratissima* и *Sedum spectabile* (La Forge), J. Biol. Ch., 28, 511 [1917] и 42, 367 [1920].

³ E. Fischer, B., 23, 936 и 2226 [1890].

⁴ Philippe, C. r., 152, 1744 [1911].

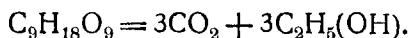
⁵ E. Fischer, A., 270, 72 [1892].

Выбор конфигураций для α - и β -изомеров основывается на том, что при окислении α -глюкогептозы получается опт. неактивная (вследствие внутримолекулярной компенсации) пентаоксипимелиновая кислота, в то время как β -изомер дает право-вращающую пентаоксипимелиновую кислоту.

α -Глюкооктоза — кристаллы с $2\text{H}_2\text{O}$, α -глюкононоза — сироп, α -глюкодеккоза — иглы.

Получение высших моноз проведено также и в ряду d -галактозы: получены α - и β -галагептозы и α -галаоктоза.¹

Хотя эти высшие монозы легко получают в лабораториях, но в природе они не встречаются — очевидно они не вырабатываются организмом растений. Большой интерес представляют их биохимические свойства, например отношение к брожению; дрожжи совершенно не действуют на гептозы и октозы, но маннононоза сбраживается дрожжами так же легко, как d -глюкоза:



Это любопытно в том отношении, что здесь мы имеем дело с действием энзим на субстрат, не встречающийся в природе.

XIII. ВЫВОД КОНФИГУРАЦИЙ МОНОЗ. СВЯЗЬ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ С КОНФИГУРАЦИЕЙ.

При описании пентоз и гексоз упоминалось о возможном числе стереоизомеров для этих соединений. Все мыслимые для альдегидных формул альдопентоз и альдогексоз конфигурации приведены в приложенной к этой книге отдельной таблице, которою мы и будем пользоваться в дальнейшем изложении.² Выбор между этими стереоформулами для отдельных пентоз и гексоз был сделан Э. Фишером³ на основании следующих соображений. Распределение стереоформул совершалось на основании взаимной генетической связи пентоз и гексоз и на их превращении в многозначные спирты при восстановлении и в двухосновные оксикислоты при их окислении.

Для арабинозы и ксилозы выбор стереоформул ограничивается тем, что арабиноза дает опт. активный пентит и опт. активную триоксиглутаровую кислоту, а ксилоза — неактивные; поэтому для обеих арабиноз (d и l) исключаются конфигурации 1—4, возможные для ксилос (d и l), и остается выбор между 5—8.

Для сахарных кислот (d и l) выбор также ограничивается, так как они опт. активны, d - и l -сахарные кислоты — опт. антиподы;

¹ E. Fischer, A., 288, 150 [1895].

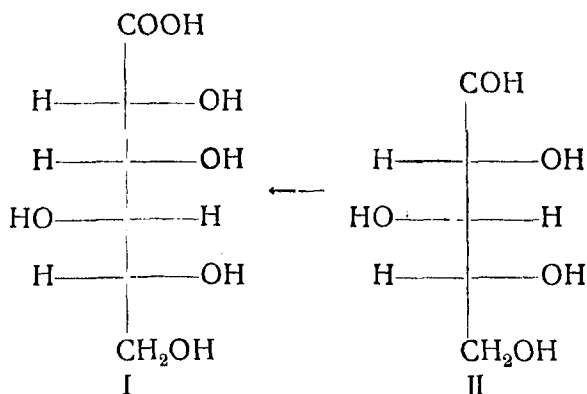
² В этой таблице, заимствованной с небольшими изменениями из книги: V. Meyer, P. Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, энантиоморфные конфигурации моноз обозначены попарно одной и той же римской цифрой, перед которой поставлены знаки + или —, которые не указывают однако на направление вращения, а лишь на противоположность его у опт. антиподов. Если же (в горизонтальных рядах В и D) перед одною римскою цифрою стоят одновременно оба знака + и —, то это указывает на то, что соединение оптически неактивно вследствие внутримолекулярной компенсации.

³ E. Fischer, B., 24, 1836 и 2683 [1891]; 27, 3208 [1894]; 29, 1377 [1896]; 40, 103 [1907].

кроме того, каждая сахарная кислота получается из двух гексоз (глюкозы и гулозы). На основании первого соображения исключаются конфигурации 29, 30, 38, на основании второго — 34, 35, 36, 37.

Дальнейший выбор обуславливается связью глюкозы, глюконовой кислоты, сахарной кислоты и сорбита с маннозой, манноновой кислотой, манно-сахарной кислотой и маннитом: соответствующие соединения эпимерны, у них пространственное расположение около 3 асимметрических С (3-го, 4-го и 5-го) одинаково, разница только в расположении Н и (ОН) у 2-го асимметрического атома С. Этим исключаются конфигурации 30 и 31, так как иначе маннитам и манно-сахарным кислотам пришлось бы приписать конфигурации 29 или 38, которые соответствуют однако опт. неактивным соединениям, манниты же и манно-сахарные кислоты вращают в растворах плоскость поляризации света. Поэтому для сахарных кислот и сорбитов остаются лишь конфигурации 32 и 33; выбор между ними для *d*- и *l*-рядов совершается произвольно — для *d*-сахарной кислоты и *d*-сорбита принята конфигурация 33, для соединений *l*-ряда — 32. Все дальнейшие определения конфигураций находятся в непосредственной зависимости от этого выбора.

Так как *d*-глюкоза и *d*-гулоза дают одну и ту же *d*-сахарную кислоту и один и тот же *d*-сорбит, то им соответствуют очевидно конфигурации 21 и 22, а *l*-гулозе и *l*-глюкозе — 19 и 20. Выбор между ними решает тот факт, что *l*-ксилоза, присоединяя HCN, дает нитрилы *l*-гулоновой и *l*-идоновой кислот, а *l*-арабиноза — нитрилы *l*-глюконовой и *l*-манноновой кислот. Если поставить это в связь с вышеупомянутым ограниченным выбором конфигураций для ксилозы и арабинозы, то легко усмотреть, что гексоновая кислота конфигурации (I) может быть получена лишь из альдопентозы с конфигурацией (II):



Эта конфигурация (II) находится среди стереоформул, возможных для ксилозы, именно 3 (на таблице). На основании этого следует приписать *l*-гулозе конфигурацию 19. Из связи *l*-арабинозы с *l*-глюкозой для этой последней выводится конфигурация 20. *d*-Гулозе и *d*-глюкозе принадлежат очевидно энантиоморфные с 19 и 20 стереоформулы 21 и 22.

Так как глюкозы эпимерны с маннозами, а гулозы — с идозами, то этим альдогексозам соответствуют очевидно следующие конфигурации: *d*-маннозе—24, *l*-маннозе—23, *d*-идозе—25, *l*-идозе—26.

Конфигурация 3 для *l*-ксилозы следует из ее связи с *l*-гулоновой кислотой, конфигурация 6—для *l*-арабинозы—из связи с *l*-глюконовой кислотой; их оптическим антиподам соответствуют очевидно энантиостереоизомерные конфигурации: *d*-ксилозе—4, *d*-арабинозе—8. Так как рибозы эпимерны с арабинозами, а *d*-ликсоза—с *l*-ксилозой, то отсюда вытекают следующие конфигурации: 1 для *d*-рибозы, 2 для *l*-рибозы, 7 для *d*-ликсозы и 5 для *l*-ликсозы.

Из конфигурации *d*-ликсозы следуют возможные конфигурации для *d*-галактозы: 17 и 28, так как *d*-ликсоза получается из *d*-галактоновой кислоты; конфигурация 17 исключается однако тем фактом, что слизевая кислота неактивна оптически, из гексозы же со стереоформулой 17 должна бы получиться опт. активная тетраоксиадипиновая кислота (конфиг. 31), поэтому для *d*-галактозы остается конфиг. 28; отсюда *l*-галактозе соответствует энантиоморфная конфигурация 27.

Так как талозы эпимерны с галактозами, то для них следуют стереоформулы: 17 для *d*-талозы и 15 для *l*-талозы. Далее, *d*-альтроза получает конфигурацию 18, так как при окислении она дает ту же самую *d*-талослизевую кислоту (конфиг. 31), что и *d* талоза; *d*-аллозе, эпимерной с *d*-альтрозой, соответствует очевидно конфигурация 13.

Конфигурации пентитов, гекситов, триоксиглутаровых и тетраоксиадипиновых кислот следуют непосредственно из конфигураций соответствующих альдоз, из которых они получают восстановлением или окислением.

Конфигурации кетогексоз определяются индентичностью их фенилозаонов с фенилозаонами соответствующих альдоз и конфигурацией гекситов, получающихся при их восстановлении амальгамой натрия (см. выше, стр. 91 и 93).

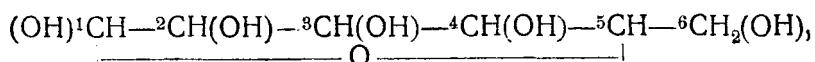
Конфигурации тетроз следуют из их генетической связи с пентозами: *l*-эритроза получается из *l*-арабинозы, а *l*-треоза—из *l*-ксилозы (по способам Воля и Руффа).

Между конфигурацией углеводов и их удельным вращением естественно существует определенная связь; на математическое выражение этой связи впервые обратил внимание американский химик Гудсон, который посвятил разработке этого вопроса ряд исследований¹ и в результате сделал несколько весьма важных выводов, известных в настоящее время под названием „правил Гудсона“; не вдаваясь в детали, мы познакомимся с самой сущностью этих закономерностей.

В основу своих построений Гудсон положил уже приведенный на стр. 11 основной принцип стереохимии, согласно которому вращения, вызываемые отдельными асимметрическими атомами углерода, суммируются алгебраически и молекула показывает такое сум-

¹ Hudson, Am. Soc., 31, 66 [1909]. C., 1909, 1, 643. Am. Soc., 32, 338 [1910], C., 1910, 1, 1348. Am. Soc., 38, 1566 [1916]; 39, 1013 [1917]; 46, 462 [1924]; 47, 268, [1925].

марное вращение. Если приложить этот принцип например к α - и β -формам альдогексоз:



то окажется, что вращение (Гудсон при своих вычислениях применяет молекулярное вращение, равное произведению уд. вращения на молекулярный вес) каждой формы складывается из вращения асимметрического атома 1-го ($+A$ у одной формы и $-A$ у другой) и вращения остальной части молекулы, конфигурация которой одинакова у обеих форм α и β (обозначим это суммарное вращение асимметрических атомов 2, 3, 4 и 5-го буквою B). Вращение формы $\alpha = +A + B$, а формы $\beta = -A + B$. Зная вращения обеих форм, можно вычислить в отдельности вращения A и B : если сложить оба вращения $(+A + B) + (-A + B)$, то получится величина $2B$, а если вычесть $(+A + B) - (-A + B)$, то получится $2A$.

Если сравнивать вращение α - и β -форм какой-нибудь другой альдозы, то в этом случае величина B будет уже другая (иная конфигурация у 2, 3, 4 или 5-го атомов углерода), положим B^1 ; вращение α -формы будет $= (+A + B^1)$, а β -формы $= (-A + B^1)$; разность между этими вращениями будет $= (+A + B^1) - (-A + B^1) = 2A$, т. е. такая же, как и в случае α - и β -форм первой альдозы. Отсюда вытекает первое правило Гудсона: разность молекулярных вращений α - и β -форм всех альдоз есть величина постоянная (около 16200).

Далее Гудсон нашел, что в водных растворах альдогексоз и дисахаридов (типа мальтозы) отношение концентраций β - и α -форм (в состоянии равновесия) равно $= 1,5$.¹ Исходя из этого и руководствуясь первым правилом Гудсона, можно вычислить довольно точно теоретически, зная вращательную способность лишь одной формы и окончательное вращение смеси обеих форм, вращательную способность второй формы, которая сама по себе может быть и неизвестна в чистом виде. Для *l*-арабинозы, например, в чистом виде получена лишь β -форма с уд. вращением $+175^\circ$, а уд. вращение α -формы вычислено лишь теоретически и равно $+54^\circ$; в случае *d*-фруктозы измерено уд. вращение β -формы, равное $= -133^\circ$, и вычислено теоретически уд. вращение α -формы, равное $+34^\circ$.

При выборе обозначений α - и β -форм Гудсон руководствуется следующим правилом: для всех моноз, генетически связанных с *d*-глюкозой, разность уд. вращений α - и β -форм должна быть величиной положительной, а для связанных с *l*-глюкозой разность эта должна быть величиной отрицательной (см. вышеприведенные примеры *l*-арабинозы и *d*-фруктозы).

Первое правило Гудсона приложимо не только к свободным альдозам и кетозам, но и к тем их дериватам, в которых глюкозидная группа не подверглась каким-либо изменениям. Если же эта

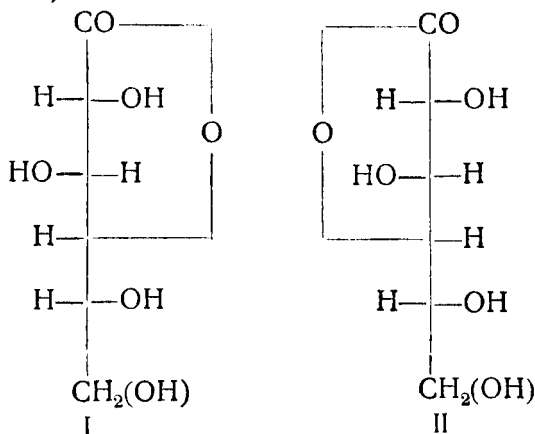
¹ По точным измерениям Рибера (Riiber, В., 56, 2187 [1923] в случае *d*-глюкозы равновесию между обеими формами ее отвечает содержание в растворе 36—37% α -формы и 64—63% β -формы; отношение концентраций α - и β -форм в этом случае равняется не 1,5 а 1,7—1,8.

группа изменена, то имеет место второе правило Гудсона: в дериватах с измененной глюкозидной группой сумма вращений обеих форм равняется сумме вращений α - и β -форм свободного сахаристого вещества:

$$\begin{aligned} (+A+B) + (-A+B) &= 2B \\ (+A'+B) + (-A'+B) &= 2B \end{aligned}$$

Комбинируя оба правила, можно теоретически вычислять вращательную способность даже весьма сложных дериватов сахаристых веществ, например α - и β -форм ацетатов, ацетогалогеноз, глюкозидов и т. д.

По мнению Гудсона вращательная способность в группе сахаристых веществ тесно связана с существованием кислородных мостиков: если они отсутствуют, то вращательная способность слаба (у спиртов, у самих альдоновых кислот и у их солей), соединения же, обладающие такими мостиками, вращают сильно — лактоны альдоновых кислот, свободные альдозы и кетозы и их глюкозиды и т. д. Изучая связь вращательной способности лактонов альдоновых кислот с их конфигурацией, Гудсон вывел свое третье правило: лактоны вращают вправо, если лактонное кольцо расположено вправо от углеродного скелета, и, наоборот, влево, если это кольцо лежит слева. Например, лактон *d*-глюконовой кислоты (I) обладает правым вращением ($+68^\circ$), а лактон *d*-галактоновой кислоты (II) — левым вращением (-77°).



Эта закономерность позволяет в некоторых случаях определять положение кислородных мостиков в альдозах и в их метил-дериватах; так например, основываясь на этом правиле, Прейде,¹ вывел заключение, что в нормальной *d*-галактозе имеется амиленоксидное кольцо (1,5), а Бекер и Хеуорзс² — что в γ -*l*-арабинозе имеется бутillenоксидное кольцо (1, 4).

Вольф³ указывает на следующую простую связь конфигураций

¹ Pryde, Soc. 123, 1808 [1923].

² Baker, Haworth, Soc., 127, 365 [1925].

³ Wolff, C., 1026, II, 1844.

моносахаридов с направлением вращения равновесных смесей их α - и β -форм: если у 3-го атома С альдоз (4-го у кетоз) гидроксильная группа лежит слева от углеродной цепи, то вращение правое, если же справа — вращение левое. Эта правильность, не имеющая однако под собою теоретической основы, оправдывается на примере 28 моноз; наблюдаются лишь два исключения — в случае идозы и ликсозы.

XIV. БРОЖЕНИЕ МОНОСАХАРИДОВ.

Брожением, как известно, называется распад сахаристых веществ, вызываемый микроорганизмами (дрожжевыми и плесневыми грибами, бактериями), сопровождающийся выделением значительного количества газов (CO_2 , иногда H_2 и др.) и образованием различных конечных продуктов, по роду которых брожение называют спиртовым, молочнокислым, маслянокислым, лимоннокислым, окислительным, слизевым и т. д.

Благодаря классическим работам Бухнера выяснилось, что все эти процессы брожения не связаны непосредственно с жизнью микроорганизмов, как это предполагал Пастер, но вызываются особыми ферментами, или энзимами, вырабатываемыми живыми клетками организмов, вызывающих брожение того или иного рода. Энзимы эти действуют и вне клеток, если клетки разрушить, например растереть их с песком и выжать клеточный сок.

Химическая природа энзим еще не выяснена, в чистом виде они не получены и не анализированы¹. Установлено только, что вещества эти коллоидальные (или по крайней мере соединены с коллоидальными носителями их) и высокоактивные — уже весьма малые количества их, присутствующие в клеточном соке, вызывают распад значительных количеств сахаристых веществ, если соблюдены определенные благоприятные химические и физические условия; присутствие или отсутствие известных солей, определенная концентрация водородных ионов и т. д.; они не выдерживают нагревания их растворов до кипения, отравляются солями тяжелых металлов и т. д.; эта чувствительность энзим к внешним условиям объясняется их коллоидальностью. По той энергии, с которой они вызывают процессы брожения, присутствуя уже в ничтожных количествах, их можно сравнить с радиоактивными веществами, которые дают о себе знать своими могучими лучами, присутствуя в почти невесомых количествах.

По своему химическому действию энзимы приближаются к катализаторам, которые, как известно, ускоряют реакции, содействуют установлению равновесия между прямой и обратной реакциями, не передвигая однако само равновесие в ту или другую сторону. С этой

¹ За последнее десятилетие можно отметить большие успехи энзимохимии; трудами Вильштеттера, Эйлера и др. выработаны новые способы очистки и изолирования энзим, из которых некоторые удалось получить в почти чистом виде; см. например доклад Вильштеттера на юбилейном съезде немецких естествоиспытателей и врачей в Лейпциге в сентябре 1922 г.: „Об изолировании энзим (В, 55, 3601) и доклад Эйлера на том же съезде: Достижения и цели общей энзимохимии (ibid., 3583); перевод доклада Эйлера помещен в „Успехах экспериментальной биологии“, т. II, вып. 1—2, стр. 1—17.

точки зрения можно было бы ожидать и от энзим способности вызывать процессы, обратные расщеплению сахаристых веществ. В некоторых случаях такое предположение фактически подтвердилось, о чем будет сказано ниже, в главе о синтезах полисахаридов; если же не удастся например получить под влиянием энзим глюкозу из CO_2 и спирта (процесс, обратный спиртовому брожению), то это в значительной степени объясняется тем, что процесс спиртового брожения весьма сложен и протекает, как мы это увидим далее, во много фаз, причем последовательно действует целый комплекс энзим.

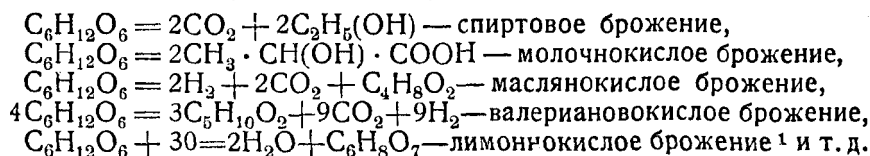
В нашу задачу не входит однако описание энзим и их свойств — этому крайне важному и сложному вопросу посвящены специальные книги; нас интересует в данном случае химическая сторона процессов брожения — их механизм и те этапы, через которые проходит постепенный распад молекул сахаристых веществ вплоть до образования конечных продуктов.

С химической точки зрения весьма важна прежде всего установленная Э. Фишером специфичность энзим, которая выражается в том, что каждая энзима действует лишь на определенное соединение из группы углеводов и вызывает в нем определенное химическое изменение. Энзимы, вырабатываемые дрожжевыми клетками, вызывают спиртовое брожение лишь определенных моносахаридов: *d*-глюкозы, *d*-фруктозы, *d*-маннозы и *d*-галактозы; на пентозы дрожжи совсем не действуют, так же как и на тетразы, гептозы, октозы: из моноз способна к брожению одна *d*-манноноза; триозы сбраживаются с трудом.

Специфичность энзим так велика, что дрожжи не действуют на оптические антиподы вышепоименованных четырех гексоз — *l*-глюкоза, *l*-фруктоза, *l*-манноза и *l*-галактоза совершенно неспособны к брожению. Э. Фишер образно сравнивает энзиму и субстрат с ключом и замком: как ключ отпирает не всякий замок, а лишь тот, для которого он сделан, так и энзима действует лишь на определенный углевод или на группу близких между собою сахаристых веществ.

Близость *d*-глюкозы, *d*-маннозы и *d*-фруктозы ясна из сравнения их конфигураций — расположение Н и (ОН) у 3, 4 и 5-го атомов С в их молекулах одинаково; у *d*-галактозы оно уже иное (у 4-го С), и это отражается на ее отношении к энзимам — дрожжи действуют на нее далеко не так энергично, как на первые три гексозы, некоторые же расы дрожжей, например *Saccharomyces Ludwigii*, совсем на нее не действуют.

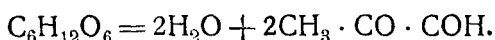
Суммарные уравнения, выражающие распад моноз при различных процессах брожения, установлены уже давно:



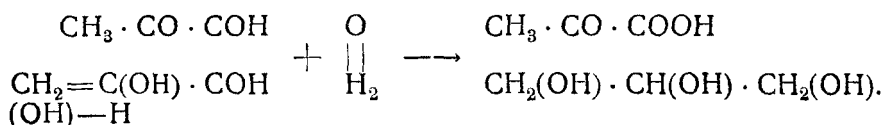
¹ О лимоннокислом брожении при действии плесневого грибка *Aspergillus niger* см. Котовский, Архив биологич. наук, 30, 303 [1930] и С. 1930, II, 2000.

Уравнение спиртового брожения было установлено больше 100 лет тому назад Берцелиусом (1815 г.), но самый механизм его разъяснен всего несколько лет тому назад, главным образом трудами Нейберга и его сотрудников¹. По Нейбергу процесс брожения протекает в несколько фаз:

1. Молекула гексозы распадается сначала на две молекулы метилглиоксала с отщеплением воды:

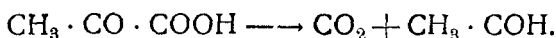


2. Метилглиоксаль претерпевает дисмутацию (реакция Каниццаро)—под влиянием энзимы дрожжей альдегидмутазы одна молекула его окисляется в пировиноградную кислоту, другая же одновременно восстанавливается в глицерин, причем эта вторая молекула метилглиоксала реагирует в таутомерной энольной форме и присоединяет еще Н и ОН (молекулу воды) на месте двойной связи:

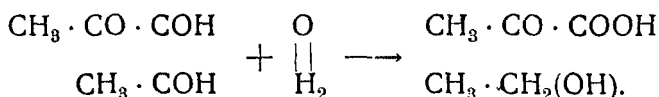


Для биологических процессов весьма важно, что дисмутация происходит уже при обыкновенной температуре, притом без заметного поглощения энергии, без калорического эффекта, так что организм не должен затрачивать на этот процесс своей энергии.

3. Пировиноградная кислота при действии энзимы дрожжей карбоксилазы отщепляет CO_2 , причем образуется ацетальдегид.



4. Происходит дисмутация ацетальдегида и метилглиоксала с образованием винного спирта и пировиноградной кислоты:

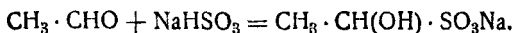


Затем процесс повторяется: образовавшаяся пировиноградная кислота отщепляет CO_2 , ацетальдегид восстанавливается за счет окисления метилглиоксала, образующегося при первой фазе реакции и т.д.

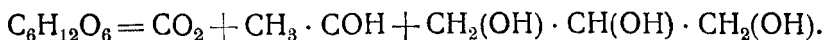
Уже при нормальном брожении в винокурении замечается образование, в качестве побочных продуктов, небольших количеств уксусного альдегида и глицерина (до 30%). Если же связывать химически уксусный альдегид, образующийся при 3-й фазе, ведя например брожение в присутствии Na_2SO_3 ,² то брожение останавливается на образовании ацетальдегида и глицерина, 4-я фаза не

¹ Обзор работ школы Нейберга — см. в его докладе на упоминавшемся уже Лейпцигском съезде: Химия процессов брожения, В, 55, 3624 [1922].

² При действии CO_2 , выделяющейся при брожении, Na_2SO_3 превращается в NaHSO_3 , присоединяющийся к альдегиду:



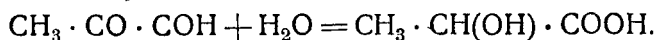
имеет уже места, и в результате брожения вместо этилового спирта получаются глицерин и уксусный альдегид:



При лабораторных опытах удавалось получать почти теоретические выходы глицерина, в технике же получают 20—25% глицерина от веса сахара (т. е. 40—50% теории). Этот способ получения глицерина был технически разработан в Германии во время войны Коннштейном и Людеке;¹ тогда чувствовался большой недостаток в жирах, этом обычном источнике технического получения глицерина, который в громадных количествах требовался военным ведомством для изготовления взрывчатых веществ (нитроглицерина); в 1915 г. был взят патент и построен завод (о-во „Протол“), на котором ежемесячно получали по 1 000 т глицерина брожением сахара².

Таким образом путем лабораторных исследований химии овладели, наконец, процессом спиртового брожения, которым человечество уже с незапамятных времен пользовалось для приготовления спиртных напитков; в результате удалось направить этот процесс в другое русло и получать продукт более ценный, чем спирт—глицерин.

Нейберг показал, что пировиноградная кислота и уксусный альдегид играют важную роль промежуточных продуктов и при других видах брожения, напр. при маслянокислом. Он нашел также энзиму, превращающую метилглиоксаль в молочную кислоту, причем происходит как бы внутримолекулярная дисмутация метилглиоксали:



Промежуточное образование метилглиоксали весьма вероятно поэтому и при молочнокислом брожении.

Несколько иной механизм спиртового брожения принимает Лебедев³; он дает например следующую схему расщепления гексоз

¹ Connstein, Lüdecke, B., 52, 1385 [1919].

² По способу „Протол“ к 12-процентному раствору сахара прибавляют дрожжи. Na_2SO_3 , питательные соли и дают бродить в течение 3 суток; после прибавления $CaCO_3$ отгоняют альдегид, очищают его дробной перегонкой и перерабатывают на уксусную кислоту (электролитическим окислением, или пропускают кислород в жидкий альдегид, помещенный в котел с мешалкой, при 15° в присутствии солей Mn, служащих катализатором) или на спирт (электролитическим восстановлением). Из остающегося после отгонки альдегида раствора, содержащего много солей и 60—65% глицерина, получают чистый глицерин путем перегонки с водяным паром.

Кребер (Kroeber, Chr., 52, 222) нашел, что можно значительно увеличить выход глицерина, если из перебродившей жидкости отогнать летучие продукты, снова прибавить сахар и дрожжи, опять отогнать летучие продукты и т. д.

Следует заметить, что к протол-глицерину, или, как его еще называют, ферментолу, всегда примешан триметиленгликоль $CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$, образующийся, вероятно, за счет действия бактерий на глицерин; так как т. кип. его 210°, ниже чем у глицерина (290°), то он получается в первом погоне (головке) при ректификации глицерина. Так как он дает при нитровании устойчивый динитрат, обладающий сильными взрывчатыми свойствами, то его примесь в количестве нескольких процентов к ферментолу не мешает применению этого последнего для фабрикации нитроглицерина; см. напр. Naoum. Schiess- und Sprengstoffe, 1927, стр. 19.

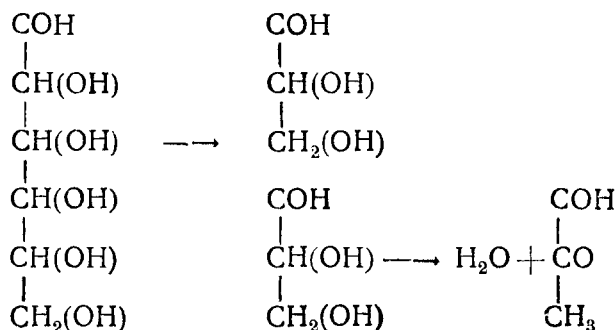
О глицериновом брожении см. также Пеньковский, Маслобойно-жировое дело, 1928 г., № 2, 31.

³ Н., 132, 275; С., 1924, I, 2610.

(в кислом растворе): 1. Гексоза, 2. Две триозы, 3. Глицериновая кислота $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$, 4. Пировиноградная кислота $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$, 5. Уксусный альдегид, 6. Этиловый спирт, 7. CO_2 . Значительную роль в процессах брожения он приписывает присутствию в бродящей жидкости фосфатов, которые легко дают эфиробразные соединения с углеводами.

Интересную схему распада гексоз при брожении предлагает Фаворский¹.

Главное ее отличие от схемы Нейберга заключается в предположении, что в первой фазе происходит распадение молекулы глюкозы на 2 молекулы глицеринового альдегида, который затем отщепляет воду и превращается в метилглиоксаль:

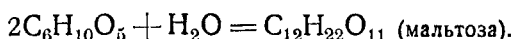


Возможность такого распада при брожении опровергается однако тем фактом, что глицериновый альдегид совсем не сбраживается дрожжами² и потому не может являться промежуточным продуктом при процессе спиртового брожения.

Что касается самой техники обычного заводского винокурения, то мы лишь вкратце опишем ее. Исходными материалами для получения спирта в технике служат большею частью не моносахариды, а высшие полиозы (крахмал, содержащийся в картофеле и в зерновых хлебах) или сахароподобные полисахариды (сахар, мелассы и т. п.).

Процесс винокурения распадается на четыре стадии: осахаривание крахмалистого вещества—приготовление сусла или затора; брожение сусла или затора; отгонка спирта из перебродившей жидкости (бражки); ректификация спирта.

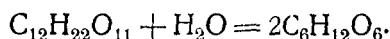
В северной и средней полосе на заводах гонят спирт большею частью из картофеля; его клубни превращают сначала в однородное тесто обработкою паром под давлением, по охлаждении прибавляют солод (пророщенные в темном месте зерна ячменя, затем высушенные и смолотые); при 60—62° диастаз солода очень быстро превращает крахмал в мальтозу:



¹ Ж. 60, 369 [1928].

² Haen. Glabitz, B., 60, 490 [1927]. См. также Iwasaki, C., 1929, I, 2436, и Костычев и Егорова, Ztschr. physiol. Chem., 181, 264 [1929].

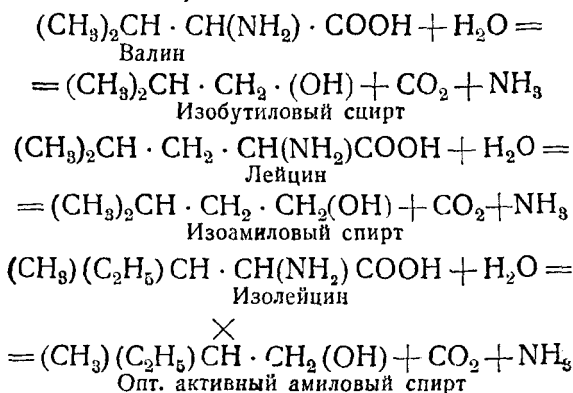
К полученному затору прибавляют дрожжи и ведут брожение при температуре не выше 33°. Дрожжи содержат энзиму мальтазу, которая гидролизует мальтозу в глюкозу:



О сущности спиртового брожения самой глюкозы было уже достаточно сказано выше. Перебродившая жидкость содержит около 18% спирта; спирт отгоняют, пользуясь дефлегматорами (большие колонные аппараты), причем получается 90-процентный спирт,¹ который подвергают затем очистке (ректификации) дробной перегонкой. Первый погон содержит уксусный альдегид, главная фракция—90—95-процентный спирт, после него гонится сивушное масло. Для окончательной очистки от сивушного масла главную фракцию фильтруют через древесный уголь.

В новейшее время в технике возникла потребность в больших количествах так называемого абсолютного спирта, т. е. спирта, не содержащего воды. Во Франции и в САСШ винный спирт все больше входит в употребление в качестве горючего для двигателей внутреннего сгорания, для чего применяют его смеси с нефтяными погонями; для этой цели пригоден лишь абсолютный спирт—уже при небольшом содержании воды в таких смесях получается эмульсия. Перегонкою, даже с дефлегматорами, спирт нельзя обезводить, поэтому в технике прибегают к обезвоживанию с помощью твердых (CaO, K₂CO₃, CuSO₄, CaC₂) или жидких (глицерин) веществ, поглощающих воду, к перегонке с бензолом и др.²

Побочным продуктом винокурения является сивушное масло, выход которого доходит до 0,5% от веса спирта. Оно состоит из гомологов этилового спирта: первичного пропилового (7%), первичного изобутилового (24%) и двух амиловых спиртов (68%): первичного изоамилового и опт. активного амилового. Спирты эти образуются не из глюкозы, а из аминокислот, продуктов расщепления

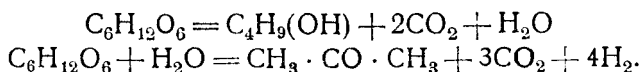


¹ Из 100 кг картофеля, содержащих 20 кг крахмала, и 4 кг ячменя, получается 13 л спирта (считая на 100%), 8 кг сухого вещества барды и выделяется во время брожения 9 кг CO₂.

² Подробнее см. П. Шорыгин: Новейшие успехи в технологии винного спирта в САСШ и во Франции, Пищевая промышленность, № 11—12, стр. 43 [1924].

белковых веществ, содержащихся в бродящей жидкости; при спиртовом брожении α -аминокислот получаются соответствующие первичные спирты,¹ например:

Большое применение в технике нашли в последнее время бутиловые спирты, особенно нормальный первичный $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$; его получают в большом заводском масштабе бактериальным брожением углеводов (*Bacillus acetobutylicus*), причем, наряду с ним, образуется и ацетон:



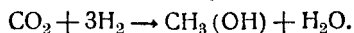
Спирт этот употребляется в настоящее время в качестве растворителя для эфиров целлюлозы, смол, лаков, при приготовлении пахучих веществ (эфиры уксусной, пропионовой, фталевой, винной и др. кислот), простого эфира (растворитель), масляного альдегида (акселератор при вулканизации каучука), масляной кислоты (ее эфиры применяются в парфюмерии) и т. д.

Ацетон тоже требуется промышленностью в очень больших количествах: в качестве растворителя при приготовлении ацетатного шелка, в качестве желатинирующего вещества при фабрикации нитроглицериновых бездымных порохов, в качестве исходного материала для синтетического каучука (через пинакон и диметил-бутадиен) и т. д.²

Спикман³ изучал ацетонное брожение сахаристых веществ при действии бактерий *Bacillus aceto-aethylicus*; глюкоза и мальтоза дают в результате спирт, ацетон, летучие кислоты (уксусную, муравьиную), CO_2 и H_2 ; ему удалось выяснить механизм брожения и показать, что промежуточным продуктом, как и в случае обычного спиртового брожения, является пировиноградная кислота.

¹ F. Ehrlich, B. 40, 1027 [1907].

² См. напр. С., 1925 II, 761, 762, 833; С., 1926, II, 1667 и 1055; Ind. and Eng. Chem., 19, 421 [1927]. На двух американских заводах (в Peoria) ежедневно перерабатывают около 800 м³ майса, применяя культуры бактерии *Clostridium acetobutylicum* (Weizmann). В виде побочных продуктов (см. вышеприведенные уравнения) ежедневно получали по 630 000 м³ водорода и по 230 т CO_2 ; их утилизируют в настоящее время на этих же заводах для синтетического получения метилового спирта по измененному способу Патара:



На заводе в Peoria ежедневно получают таким образом по 20 м³ чистого метилового спирта. См. Woodruff, Ind. and Eng. Chem. 19, 1147 [1927].

³ Speckmann, Journ. Biol. Chem., 64, 41.

САХАРОПОДОБНЫЕ ПОЛИОЗЫ ИЛИ ПОЛИ- САХАРИДЫ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

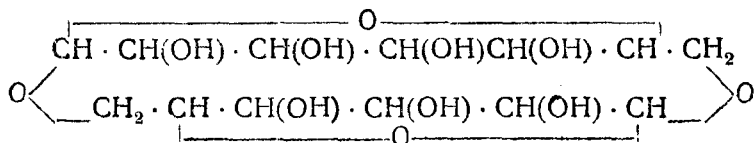
1. ОБЩИЕ СВОЙСТВА И РЕАКЦИИ.

Полисахариды отличаются от моносахаридов тем, что легко подвергаются гидролитическому расщеплению при действии кислот (водородных ионов) или специфических энзим, причем из каждой молекулы полиозы образуются две или более молекул моноз. Эта легкость расщепления указывает на то, что остатки моноз соединены между собою в молекулах полиоз с помощью кислородных эфиробразных мостиков, а не углеродной связью, так как цепи из одних углеродных атомов, вообще говоря, не подвергаются гидролизу.

Из всей массы полисахаридов мы выделяем группу сахароподобных полиоз, которые отличаются от второй группы — несакхароподобных полиоз или полисахаридов второго порядка — тем, что по своим свойствам они приближаются к обычному тростниковому сахару: большую часть хорошо кристаллизуются (некоторые впрочем аморфны), растворяются в воде с образованием настоящих, а не коллоидальных растворов, обладают сладким вкусом и определенным молекулярным весом. Высшие полиозы, наоборот, не кристаллически в обычном смысле слова (о скрытой микрокристаллической природе некоторых из них будет сказано в третьей части этой книги), трудно растворимы и дают лишь коллоидальные растворы, молекулярный вес их неизвестен и сладкий вкус отсутствует.

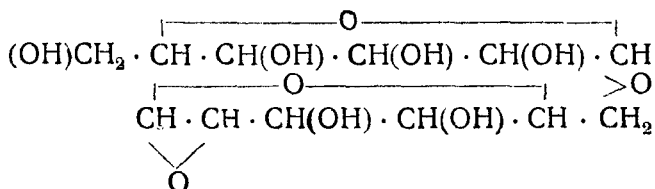
Сахароподобные полиозы в свою очередь можно разделить на две группы: одни из них обнаруживают присутствие карбонильных групп — восстанавливают фелингову жидкость, легко окисляются в карбоновые кислоты, реагируют с фенилгидразином и т. д.; другие же не показывают этих реакций, в них нет следовательно свободных карбониллов. И у тех и у других большая часть гидроксильных моноз, входящих в их состав, остаются свободными — они метилируются и ацетилируются; тростниковый сахар дает например октаметилат и ацетатацетат. Полисахариды эти встречаются в природе большей частью в свободном состоянии, например тростниковый сахар, молочный сахар, раффиноза и т. д.; некоторые получают при неполном гидролизе высших полиоз, например мальтоза из крахмала, целлобиоза из целлюлозы и т. д. О синтезах относящихся сюда полисахаридов — см. в главе IV.

Как уже упоминалось выше, молекулы сахароподобных полиоз построены из двух или более молекул моноз, по числу которых различают ди-, три-, тетра-сахариды и т. д. Гидролитическое расще-



Активных карбонильных групп нет, полиозы не обладают поэтому восстанавливающими свойствами, не дают гидразонов и озазонов и т. д. Замкнутые кольца этого типа могут образоваться также из трех, четырех и т. д. остатков гексоз; они содержатся вероятно в трисахаридах $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_3$, тетрасахаридах $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_4$ и т. д., принадлежащих к этому типу полиоз. Сюда относятся полиамилозы, образующиеся при действии на крахмал бактерий *Bacillus taseerans*.

4. Тип ангидрозы. В дисахаридах этого типа имеется молекула монозы, глюкозидоподобно соединенная с молекулой ангидрида второй монозы, например:



Соединения эти не обладают активными карбонильными группами, не восстанавливают поэтому фелингову жидкость, не реагируют с фенилгидразином и т. д. К этой группе полиоз принадлежат: глюкозидо-ангидроманноза Бергманна и Шотте, диглюкан и изодиглюкан Каррера и полиглюкозаны Пиктэ.

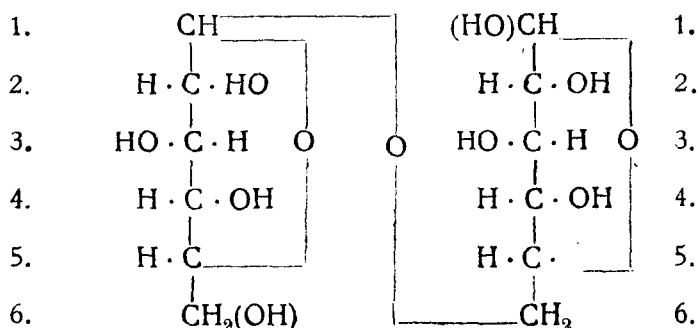
Следует заметить, что все природные полисахариды первого порядка принадлежат к первым двум типам и строение их в настоящее время хорошо изучено, по крайней мере большинства наиболее важных из них. Полиозы третьего типа интересны в теоретическом отношении, так как находятся в близком отношении к крахмалу, но строение их, к сожалению, еще не вполне выяснено. Еще меньше изучены синтетические полисахариды типа ангидрозы, представляющие к тому же пока только теоретический интерес. Соответственно этому, мы остановим наше внимание главным образом на полисахаридах типов мальтозы и трегалозы, вкратце рассмотрим полиамилозы и ограничимся лишь самыми краткими указаниями на полиозы четвертого типа.

В дальнейшем изложении мы будем пользоваться для обозначения строения полисахаридов номенклатурой, предложенной Бергманном и Шотте,¹ несколько измененной затем Прингсхеймом.²

¹ Bergmann, Schotte, B., 54, 1567 [1921].

² H. Pringsheim, Die Polysaccharide, Berlin 1923, стр. 17.

Сущность этого способа обозначения состоит в следующем: остаток монозы, альдегидная группа которой участвует во взаимной связи моноз, рассматривается как группа, замещающая гидроксильный водород второй монозы, цифра, стоящая между названиями моноз, указывает на номер С, которому принадлежит этот гидроксил. Например гентиобиоза, формула которой:



должна быть названа глюкозидо-6-глюкозой. Чтобы указать положение кислородного мостика в остатке каждой монозы, перед ее названием в скобках () ставят номера углеродных атомов, которые связаны эфирным О. Вышеприведенный дисахарид получает таким образом наименование: (1,5)-глюкозидо-6-(1,5) глюкоза.

Присутствие в молекуле полиозы определенной модификации монозы обозначается буквами α или β , стоящими перед названием монозы; например, мальтоза получает обозначение: α -(1,5)-глюкозидо-4-(1,5)-глюкоза, причем остается невыясненным, в какой форме содержится второй остаток глюкозы, так как мальтоза показывает в растворах мутаротацию, окончательное вращение соответствует установившемуся равновесию между обеими формами.

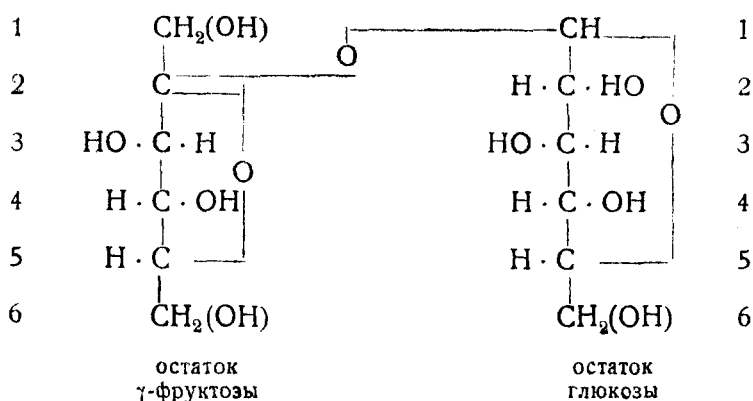
Дисахариды типа трегалозы обозначаются как глюкозидо-глюкозиды, причем ставят по одной цифре перед названием каждой монозы для указания места связи; природная трегалоза например, получает наименование: α -1-(1,5)-глюкозидо- α -1-(1,5)-глюкозид.

Таким же образом выражают строение и двух других типов полисахаридов; диамилоза, например, структурная формула которой приведена на стр. 113, обозначается как 1,6-(1,5)-глюкозид до 0-1,6-(1,5)-глюкозид.

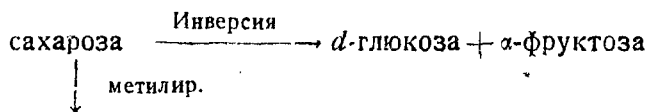
III. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРОЕНИЯ ПОЛИСАХАРИДОВ.

Переходя к современным методам определения строения полисахаридов, остановимся на следующих, наиболее характерных:

1. Метод метилирования и гидролиза. В виде примера приведем определение строения сахарозы.¹ При метилировании сахара он воспринимает восемь метильных групп и превращается в октаметилат $C_{12}H_{14}O_3 \cdot (OCH_3)_8$ — густой сироп, перегоняющийся в высоком вакууме; при его гидролизе получается смесь кристаллической 2, 3, 4, 6-тетраметилглюкозы и сиропообразной γ -тетраметилфруктозы, что и определяет строение сахарозы, как α -1 (1,5)-глюкозидо- γ -2-фруктозида:



При гидролизе самой сахарозы образуется, как это известно уже почти 100 лет, смесь *d*-глюкозы и *d*-фруктозы; получение обычной *d*-фруктозы при инверсии сахара объясняется тем, что неустойчивое бутиленоксидное кольцо γ -фруктозы перегруппировывается, в самый момент ее выделения в свободном состоянии, в более устойчивое амиленоксидное кольцо *d*-фруктозы. Следующая схема иллюстрирует получение различных продуктов при гидролизе самой сахарозы и ее октаметилата:

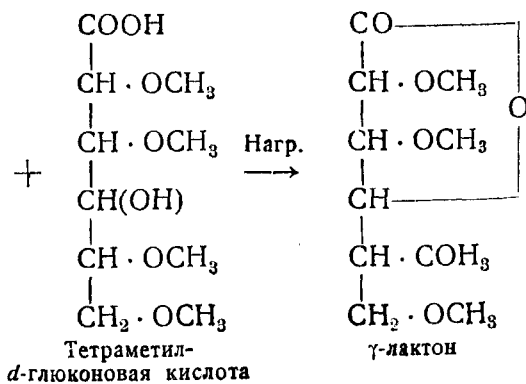
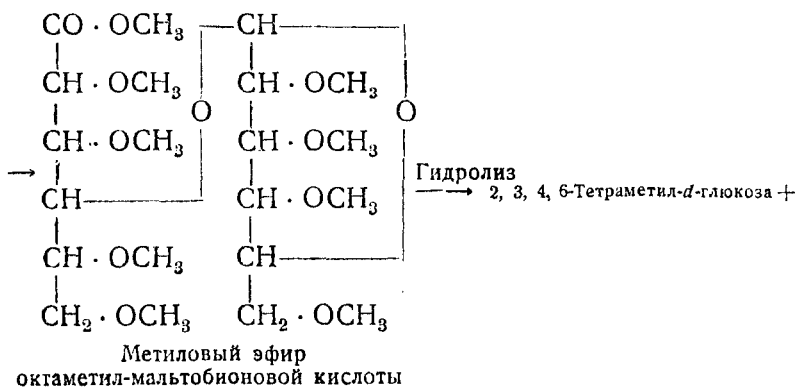
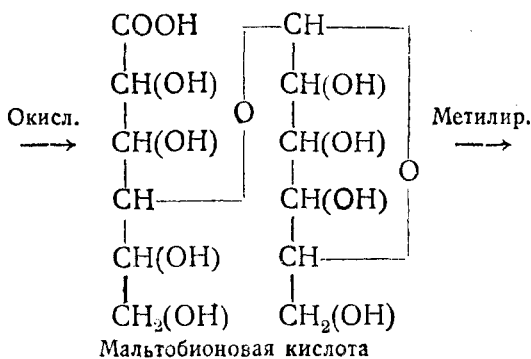
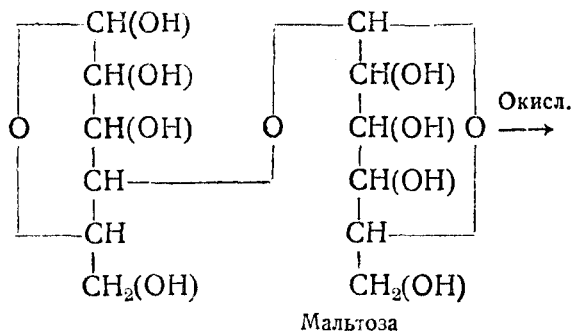


октаметилат \longrightarrow 2, 3, 4, 6-тетраметил-*d*-глюкоза + тетраметил- γ -*d*-фруктоза.

2. Окисление, метилирование, гидролиз. Этим способом было, например, определено строение мальтозы;² последовательный ход операций иллюстрируется следующей схемой:

¹ Haworth, Linnel, Soc., 123, 294 [1923]. Irvine, ibid., 898. Charlton, Haworth, Peat. Soc. [1926], 99. Haworth, Hirst., ibid, 1864.

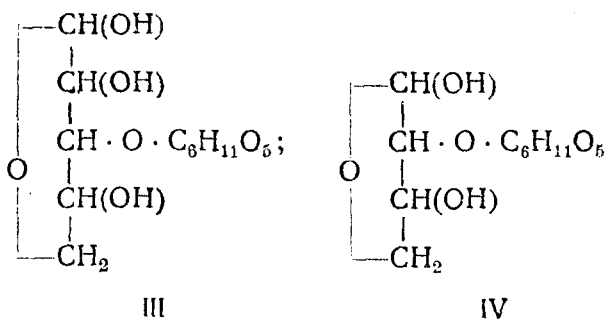
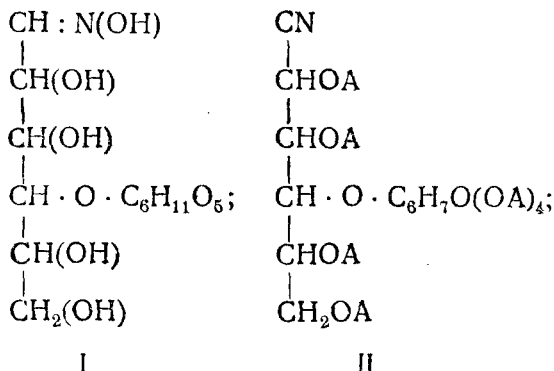
² Haworth, Peat. Soc., 3096, [1926].



В результате получился кристаллический лактон, идентичный с γ -лактоном 2, 3, 5, 6-тетраметил-*d*-глюконовой кислоты; это доказывает, что мальтоза имеет строение глюкозидо-4-глюкозы.

3. Постепенное укорочение цепи в остатке монозы с активной альдегидной группой; способ этот выработан Цемпленом¹.

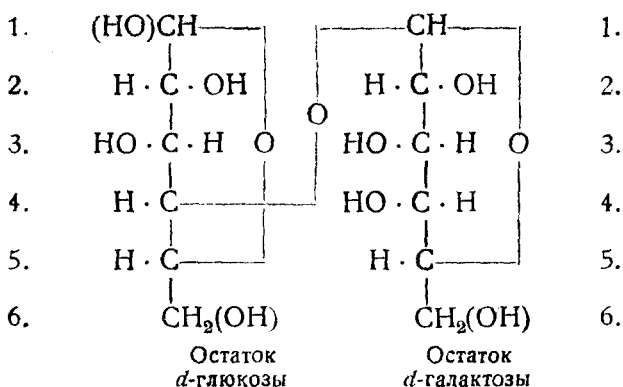
Приведем в виде примера определение строения молочного сахара.



Сначала был приготовлен оксим лактозы (I), при ацелировании которого получился ацетат нитрила лактобионовой кислоты (II); при омылении его метилатом Na отщепляются ацетильные группы, а также и NaCN и образуется дисахарид *d*-галактозидо-*d*-арабиноза (III); остаток *d*-глюкозы, укоротившись на 1 атом C, превратился в остаток *d*-арабинозы. Применив к этому дисахариду тот же самый цикл реакций, Цемплен получил новый дисахарид — *d*-галактозидо-*d*-эритрозу (IV), который оказался неспособным к образованию озаона, что подтверждает следующую структурную формулу лактозы, которая уже несколько раньше была выведена английскими химиками,² пользовавшимися методом метилирования.

¹ Gera Zemplén, B., 59, 1254 2230, 2402 и 2539 [1926]; 60, 923, 1309, 1555 [1927].

² Charlton, Haworth, Peat. Soc. [1926] 89.



Лактоза является, следовательно, (1,5)-галактозидо-4-(1,5)-глюкозой.

IV. СИНТЕЗЫ ПОЛИСАХАРИДОВ ПЕРВОГО ПОРЯДКА.

Полисахариды могут быть синтезированы или чисто химическим путем, или биохимически. Мы рассмотрим вкратце обе группы синтезов, начав с химических синтезов.

1. Реверсивным действием кислот на монозы. При гидролитическом расщеплении полисахаридов катализатором является, как известно, водородный ион; но так как катализаторы, вообще говоря, лишь ускоряют установление равновесия, не передвигая его в ту или иную сторону, то можно было бы ожидать частичного обратного соединения продуктов гидролиза полиоз при действии кислот на смесь соответствующих моноз. Эти соображения отчасти оправдались: Э. Фишер¹ наблюдал образование дисахарида изомальтозы при действии концентрированной соляной кислоты (или 33% H_2SO_4) на *d*-глюкозу;² изомальтоза не получена однако в чистом виде и строение ее не выяснено.

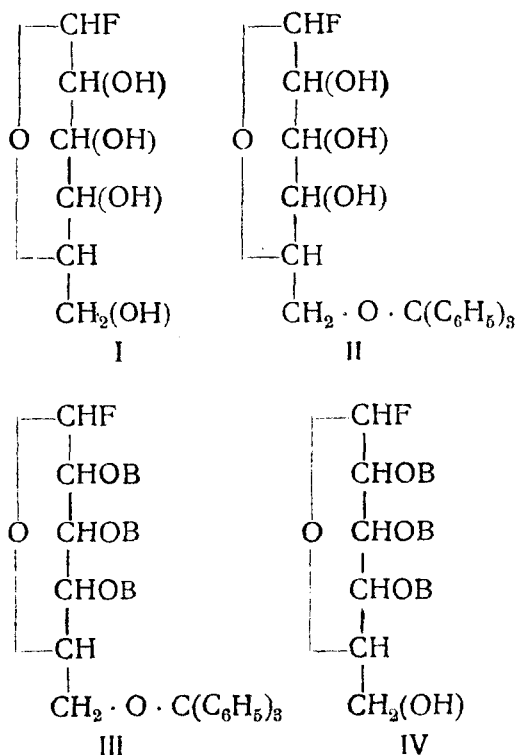
2. Действием ацетогалогеноз на моносахариды в присутствии Ag_2O или в щелочном растворе. Этот способ — один из первых, предложенный Э. Фишером еще в 1902 г.; действуя ацетохлор-галактозой на Na-соединение глюкозы, он получил дисахарид, который считал идентичным с природной мелибиозой и придал ему строение галактозидо-6-глюкозы. Шлюбах³ установил однако различие синтетического дисахарида от мелибиозы; по его мнению, галактозидо-глюкоза Фишера тождественна с молочным сахаром, строение ее, следовательно, галактозидо-4-глюкоза. Таким образом способ Э. Фишера страдает тем недостатком, что при пользовании им нельзя заранее предусмотреть, в какое именно положение вступит остаток ацетогалагенозы.

¹ В., 23, 3687 [1890]; 28, 3024 [1895].

² По опытам Пиктэ (Pictet, George C., г., 181, 1035 [1923] при действии кислот на глюкозу, наряду с изомальтозой образуется небольшое количество гентиобиозы; изомальтоза получается также при гидролизе дилевоглюкозана $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2$ соляной кислотой.

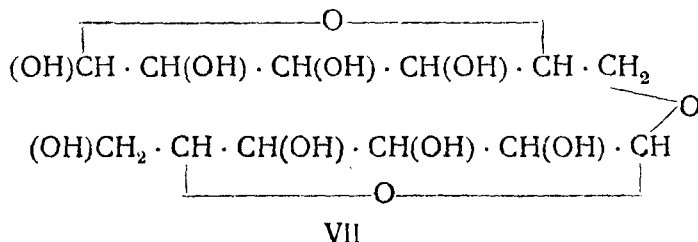
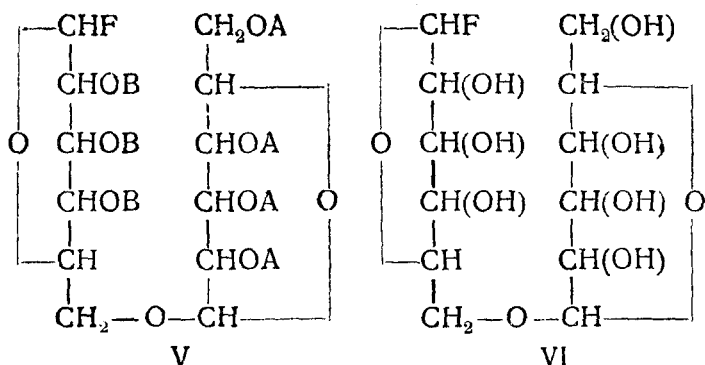
³ Schlubach, Rauchenberger, В., 58, 1184 [1925]; 59, 2102 [1926].

Гельферих¹ усовершенствовал этот способ, устранив указанный недостаток тем, что комбинирует ацетогалогенозу с таким производным монозы, в котором имеется лишь один свободный гидроксил, чем гарантируется связь обоих остатков моносахаридов в определенном положении; он синтезировал, например, гентиобиозу по следующей схеме:



Он исходил из фтор-глюкозы (I), действием $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COCl}$ в пиридиновом растворе превращал ее в трифенилметилэфир (II), затем бензоилировал этот эфир бензоилхлоридом в присутствии пиридина, причем получилась трифенилметил-трибензоил-фтор-глюкоза (III в этой формуле B обозначает бензоильную группу $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$); соединение это отщепляет $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$ при действии HCl в растворе хлороформа и превращается в трибензоил-фтор-глюкозу (IV) со свободным гидроксильным у 6-го атома С. При действии на (IV) ацетобромглюкозой и Ag_2O образуется (V); после отщепления ацетильных и бензоильных групп (омылением раствором NH_3 в метиловом спирте) получается фтор-гентиобиоза (VI), которая превращается в гентиобиозу (VII) при кипячении с CaCO_3 . Этот синтез показывает строение гентиобиозы как (1,5)-глюкозидо-6-(1,5)-глюкозы.

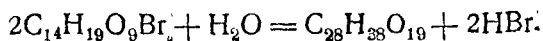
¹ Helferich, Bauerlein, Wigeand, A., 447, 27 [1926].



По этому же методу Гельферих¹ синтезировал вицианозу (действием ацетобромарабинозной на 1, 2, 3, 4-тетраацетат глюкозы) и мелибиозу (из ацетобромгалактозы и 1, 2, 3, 4-тетраацетата глюкозы в присутствии хинолина). Этот синтез мелибиозы подтверждает ее структурную формулу галактозидо-6-глюкозы, выведенную несколько раньше Хеуорзом². Если вести ту же самую конденсацию не в присутствии хинолина, а с помощью Ag_2O , то получается не мелибиоза, а изомерный дисахарид β -ряда.

Фрейденоберг³ синтезировал несколько новых дисахаридов и трисахаридов, исходя из ацетонных производных глюкозы и галактозы и действуя на них ацетогалогенозами. Он получил таким образом: β -глюкозидо-6- β -галактозу (кристаллы), лактозидо-6- β -галактозу (аморфное вещество), β -галактозидо-6- β -галактозу (кристаллы), маннозидо-6- α -галактозу (кристаллы) и др.

3. Действием Ag_2CO_3 на ацетогалогенозы Э. Фишер⁴ получил при встряхивании эфирного раствора ацетобромглюкозы с Ag_2CO_3 , при постепенном прибавлении небольшого количества воды, октаацетат дисахарида:



Дисахарид, полученный омылением ацетата, вещество аморфное; он сходен с природной трегалозой — не обладает восстанавливающими свойствами и дает *d*-глюкозу при гидролизе кислотами, но отличается от нее сильным левым вращением: уд. вращение синтетической изотрегалозы — $39,4^\circ$, а природной трегалозы $+197^\circ$. Оба

¹ Helferich, Brederick, A., 465, 166.

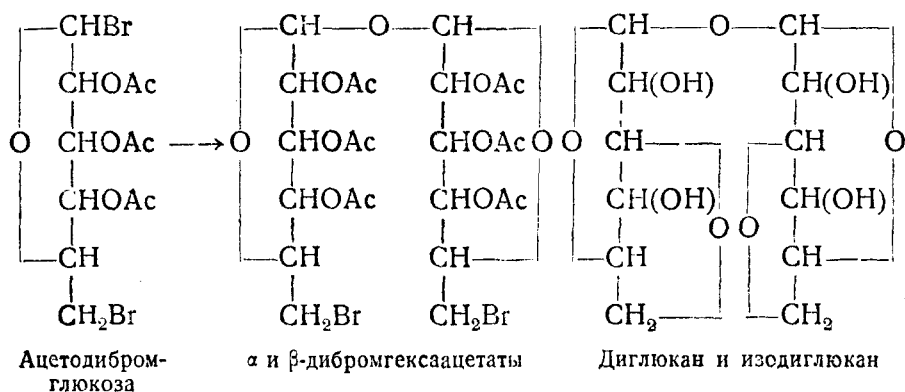
² Haworth, Loach, Long, Soc. 3146 [1927].

³ Freudenberg (и сотрудники), B., 61, 1743 и 1750 [1928].

⁴ E. Fischer, Delbruck, B., 42, 2776 [1909].

дисахарида имеют одно и то же строение 1-(1,5)-глюкозидо-1-(1,5)-глюкозида, но в трегалозе соединены 2 остатка α -глюкозы, а в изо-трегалозе — 2 остатка β -глюкозы.¹

3. Действием Ag_2CO_3 на ацетодигалогенозы. Каррер² получил синтетические дисахарида диглюкан и изодиглюкан при действии Ag_2CO_3 на ацетодибромглюкозу, омыляя баритовой водой образующиеся первоначально изомерные α - и β -дибромгекса-ацетаты:



По своему строению оба дисахарида являются стереоизомерными (1,5)-(3,6)-ангидроглюкозидо-1-(1,5)-(3-6)-ангидроглюкозидами,

4. Конденсацией метилированных моноз. Ирвин³ получил октаметилат дисахарида при нагревании 2, 3, 4, 6-тетраметилглюкозы с бензольным раствором HCl . Октаметилат этот приближается к трегалозе отсутствием восстанавливающей способности и сильным правым вращением: $[\alpha]_D = +135,9^\circ$ (в метиловом спирте).

Такой способ синтеза неудобен однако в том отношении, что трудно удалить метильные группы, не расщепляя дисахарида.

5. Конденсацией ацетилированных моноз. Шлюбах⁴ применил поэтому не метильные, а ацетильные дериваты глюкозы, так как удаление ацетильных групп не представляет затруднений. Конденсация тетраацетилглюкозы идет неполно при действии бензольного раствора HCl , поэтому Шлюбах применил сплавление с ZnCl_2 , причем ему удалось довести конденсацию до 50%. Основываясь на уд. вращении и на продуктах гидролитического расщепления октаметилата синтетического дисахарида, Шлюбах считает его за α , β -трегалозу.

В чистом виде α , β -трегалозу получил Фогель⁵ конденсацией тетраацетата β -глюкозы при действии P_2O_5 (в толуоле); после омыления образовавшегося октаацетата получается свободный дисахарид в виде гигроскопических таблиц, $[\alpha]_D^{22} = +67,1^\circ$.

¹ Hudson, Am. Soc., 38, 1571 [1916].

² Karrer, Widmer, Smirnoff, Helv., 4, 796 [1921].

³ Purdie, Irvine, Soc., 87, 1026 [1905].

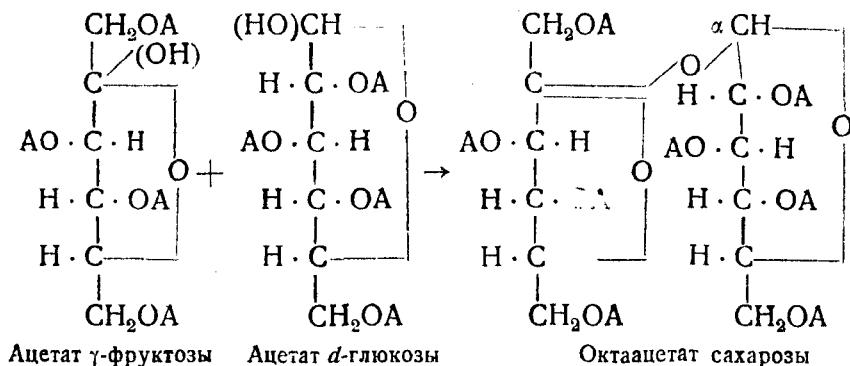
⁴ Schlubach, Maurer, B., 58, 1178 [1925].

⁵ Vogel, Debowska-Kurnicka, Helv., 11, 910 [1928].

Аналогичным образом Фогель синтезировал α , β -галактобиозу и мальтотетрозу.

Метод синтеза дисахаридов конденсацией ацетилированных моноз в самое последнее время сделался неожиданно центром внимания химиков, так как в конце 1928 г. Пиктэ и Фогелю¹ удалось осуществить, пользуясь этим методом, синтез сахарозы, к чему так долго и тщетно стремились многие исследователи. Как мы уже знаем, в состав сахара входят остатки нормальной d -глюкозы и неустойчивой γ -фруктозы. Все прежние попытки получения сахарозы синтетическим путем кончались неудачей именно потому, что для реакций применяли обычную d -фруктозу или ее дериваты. Пиктэ же сознательно исходил из тетраацетата γ -фруктозы, который был получен им ацетилированием фруктозы уксусным ангидридом и $ZnCl_2$ при низкой температуре; при этом, наряду с обычным ацетатом, образуется и γ -ацетат, остающийся в маточном растворе; он получается в виде стекловидной массы, и количество его соответствует соотношению между обычной и γ -фруктозою = 97:3.

Пиктэ конденсировал его с тетраацетатом d -глюкозы встряхиванием с P_2O_5 в хлороформовом растворе в течение 15 часов; после испарения в вакууме и перекристаллизации из спирта получается октаацетат сахарозы, а после омыления его по Цемплону (метилатом Na) — сахароза.



Ирвин², повторивший опыты Пиктэ, не мог их воспроизвести и получил другие результаты — вместо октаацетата сахарозы получился кристаллический продукт такого же состава, но с другими свойствами — октаацетат изосахарозы (т. пл. 131—132°, уд. вращение +20,3° в хлороформе), наряду с сиропобразными ацетатами глюкозидо-фруктозы, отличной от изосахарозы и изотрегалозы. Смесь продуктов, получаемых при такой конденсации, случайно имеет уд. вращение, соответствующее сахарозе, и превращается в инвертированный сахар при действии кислот. Ацетат изосахарозы получен Ирвином также при конденсации ацетохлор- γ -фруктозы с тетраацетатом d -глюкозы в присутствии Ag_2CO_3 . Свободная изосахароза кристаллизуется в иглах (из спирта), уд. вращение

¹ Pictet, Vogel, C. r., 186, 24 [1928].

² Irvine, Oldham, Skinner, Am. Soc. 51, 1279 [1929].

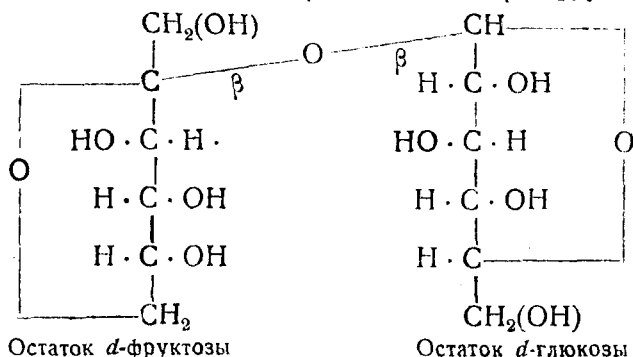
+34,2°; гидролизуется легче сахарозы. По мнению Ирвина изосахароза — β -глюкозидо- β -(γ)-фруктозид, а сахароза — β -глюкозидо- α (γ)-фруктозид.

Подобно Ирвину, Цемплэн¹ тоже не мог получить сахарозы при повторении опытов Пиктэ; он констатировал лишь образование дисахарида с выходом в 10—15%.

В ответ на эти возражения Пиктэ² напечатал новую работу, в которой настаивает на правильности своих прежних данных относительно синтеза сахарозы, указывает на трудность практического выполнения его и дает подробные рецепты различных операций, связанных с этим синтезом.

Пиктэ получил также несколько изомеров сахарозы. Он гидролизует октаацетат сахарозы концентрированной соляной кислотой и получил тетраацетаты глюкозы и фруктозы; смесь их превращается при действии P_2O_5 снова в ацетат дисахарида, после омыления которого образуется, однако, не сахароза, а изомер ее (сахароза *D* по обозначению Пиктэ); т. пл. 127°, $[\alpha]_D^{21} = +19,0^\circ$, при гидролизе превращается в инвертированный сахар. Пиктэ придает изомеру *D* такое же строение, как и сахарозе, но принимает (подобно Ирвину, см. выше), что оба остатка (*d*-глюкозы и γ -фруктозы) присутствуют в β -форме; он предполагает, следовательно, что при расщеплении октаацетата сахарозы конц. соляной кислотой сохраняется γ -форма фруктозы, тогда как α -форма глюкозы, содержащаяся в сахарозе, превращается в β -форму. Ирвин предполагает, что его изосахароза идентична с сахарозой *D* Пиктэ, но эта последняя менее чиста.

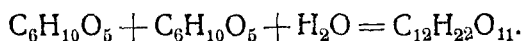
Пиктэ описывает еще другой изомер сахарозы (сахароза *C*), который он получил конденсацией тетраацетата β -глюкозы с тетраацетатом норм. фруктозы (в хлороформе с P_2O_5). Омылением образовавшегося октаацетата получается сахароза *C* в виде гигроскопического порошка с т. пл. 104°, $[\alpha]_D^{22} = -24,6^\circ$. Дисахарид этот восстанавливает фелингову жидкость, на холоду обесцвечивает раствор $KMnO_4$; он очень чувствителен к щелочам, по отношению же к кислотам устойчивее, чем сахароза; при гидролизе дает инвертированный сахар. Левое вращение сахарозы *C* Пиктэ объясняет тем, что в состав ее входят остатки β -*d*-глюкозы и β -*d*-фруктозы:



¹ Zemplén, Gerecs, B., 62, 984 [1929].

² Pictet, Vogel, B., 62, 1418 [1929].

6. Конденсацией глюкозано в. Нагреванием смеси глюкозана и левоглюкозана Пиктэ¹ получил декстриноподобное вещество, которое при гидролизе (кипячением с щавелевой кислотой) дало сироп, содержащий мальтозу.



Полимеризацией левоглюкозана при нагревании с катализаторами, (Pt-чернь или $ZnCl_2$) Пиктэ получил полисахариды, названные дитетра-, гекса- и октолевoglукозанами типа $(C_6H_{10}O_5)_n$, где n равно 2, 4, 6 и 8.

Полимеризацией глюкозана Пиктэ получил ди- и тетраглюкозаны.

Пиктэ и Фогель² получили молочный сахар (с выходом в 15%) при нагревании β -глюкозана с β -глюкозой в присутствии $ZnCl_2$ в вакууме до 150°; β -галактозан они готовили нагреванием β -галактозы в вакууме при 150° до потери в весе 10%.

Эти же исследователи синтезировали раффинозу² сплавлением сахарозы с α -галактозаном (выход 1,6%), а также нагреванием смеси сахарозы с галактозой до 160—165° в вакууме (выход 1%).

7. Действие сернистых щелочей на ацетогалогенозы. Любопытно хорошо кристаллизующиеся дисахариды типа трегалозы, в которых O, связывающий оба остатка моноз, заменен S или Se. Они получают действием K_2S или K_2Se на ацетогалогенозы с последующим омылением ацетильных групп.⁴ Изменив условия реакции, Вреде⁵ удалось получить содержащие S дисахариды со свободной альдегидной группой. Так как дисахариды эти не расщепляются энзимами и не находятся в прямой связи с природными сахаристыми веществами, то они имеют лишь ограниченный теоретический интерес.

8. Биохимические синтезы дисахаридов. Одним из первых энзиматических синтезов дисахаридов из моноз является получение Э. Фишером и Армстронгом⁶ изолактозы при действии водной вытяжки из зерен кефира на смесь d -глюкозы и d -галактозы. В чистом виде изолактоза не получена и строение ее не выяснено.

Вскоре после этого Крофт-Гилль⁷ получил при действии мальтазы дрожжей на d -глюкозу, кристаллический дисахарид ревертозу с $[\alpha]_D = +91,5^\circ$, дающий фенилозозон с т. пл. 173—174°.

Весьма интересные биохимические синтезы произвели Буркело и его сотрудники⁸. Они действовали эмульсином на раствор d -глюкозы в течение месяца; при применении 5-процентного раствора глюкозы получилась чистая кристаллическая гентиобиоза с вы-

¹ Pictet, Bl. [4] 27, 650 [1920]; Helv., 1, 226 [1918], 4, 788 [1921]; C. r., 173. 158 [1921]; 174, 1113 [1922].

² Pictet, Vogel, Helv., 11, 209 [1928].

³ Ibid, 898.

⁴ Wrede, B., 52, 1756 [1919]. Schneider, Benthler, ibid. 2135.

⁵ Wrede, C., 1925, 11 1148.

⁶ E. Fischer, Armstrong, B., 35, 3146 и 3151.

⁷ Croft Hill, Soc., 83, 580 и 589 [1903].

⁸ Bourquelot, C. r., 157, 732 [1913]; 163, 60 [1916]; 164, 443 и 521 [1917]; 168, 253 и 1016 [1919]. Journ. de pharm. et de chim., [7] 21, 129 [1920].

ходом в 16%, концентрированные же растворы глюкозы (30—50%) в присутствии гликоля дали целлобиозу.

Подобным же образом из галактозы получены две кристаллические галактобиозы.

Прингсхейм¹ получил кристаллическую мальтозу, действуя в течение 4 недель мальтазой дрожжей на 40-процентный раствор *d*-глюкозы.

Синтезы эти особенно интересны в том отношении, что они выявляют способность энзим не только к реакциям гидролиза, инверсии, но и к обратным реакциям реверсии. Это служит подтверждением основного взгляда на энзимы как на катализаторы, которые всегда ускоряют оба процесса — прямой и обратный.

V. ПОЛИСАХАРИДЫ ТИПА МАЛЬТОЗЫ.

A. ДИСАХАРИДЫ.

1. Мальтоза.

Мальтоза изредка встречается в растениях в свободном виде, например в бобах сои, в листьях *Tropaneolium majus* и т. д., но гораздо важнее получение ее из крахмала при действии диастаза — энзимы прорастающих зерен. Мальтоза является промежуточным продуктом, имеющим большое значение в технике — при процессах винокурения из картофеля, зерновых хлебов и других содержащих крахмал материалов; такую же роль играет она и в пивоварении. Дрожжи не содержат амилалитических, гидролизующих крахмал ферментов, но содержат мальтазу, расщепляющую мальтозу на две молекулы глюкозы; для превращения крахмала в способные к брожению вещества нужно поэтому сначала осахарить его — превратить в мальтозу, что и производят, действуя на крахмалистые материалы солодом (пророщенные в темноте зерна ячменя, затем высушенные и смолотые), содержащим диастаз².

Мальтоза образуется также при действии диастаза на гликоген.

Птиалин слюны также вызывает осахаривание крахмала и гликогена.

¹ Pringsheim, Leibowitz, B., 57, 1576 [1924].

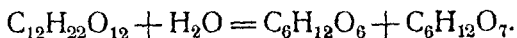
² Диастаз представляет собой сероватый порошок, сохраняющийся годами. Его получают из солода по Линтнеру извлечением водой, осаждением спиртом и эфиром с сушкой в вакууме; вместо осаждения спиртом можно прибегнуть к концентрированию раствора вымораживанием.

Диастаз состоит по крайней мере из двух энзим — одной, растворяющей крахмал, и другой, гидролизующей растворенный крахмал до мальтозы. Препарат Мерка „Diastase absolut“ содержит 5% золы и 6,1% азота, при растворении оставляет 12% нерастворимого остатка.

Фрике и Кайа (Frike, Kaja, B., 57, 310, 313 и 765 [1924]) очищали диастаз электродиализом, применяя мембраны из коллодия, непроницаемые для энзим, и затем электроосмосом (мембраны из пергаментной бумаги, проницаемой для энзим); этим путем им удалось увеличить активность в 6 раз, уменьшить содержание золы до 0,05%, азота до 3,3%; фермент не показывал уже белковых реакций, но давал ясную реакцию Молиша на углеводы; присутствующий в диастазе белок не играет по видимому существенной роли в действии диастаза на крахмал.

Мальтоза обладает значительно менее сладким вкусом (30—40%), чем тростниковый сахар, но, несмотря на это, в САСШ в настоящее время делаются опыты заводского получения кристаллической мальтозы для частичной замены на рынке тростникового сахара.

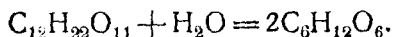
Мальтоза кристаллизуется в иглах, содержащих воду: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, вода теряется при нагревании в вакууме до 95°. Легко растворима в воде, раствор показывает мутаротацию, вращение усиливается до окончательной величины $[\alpha]_D^{20} = +136^\circ$. Восстанавливает фелингову жидкость; при действии бромной воды окисляется в мальтобиновую кислоту¹ $C_{12}H_{22}O_{13}$ (бесцветный сироп), которая при кипячении с разбавленной серной кислотой гидролизуется с образованием *d*-глюкозы и *d*-глюконовой кислоты:



С фенилгидразином мальтоза дает кристаллизирующийся в желтых иглах озазон $C_{24}H_{32}O_9N_4$ ст. пл. 205°. При ацетилировании дает кристаллический октацетат $C_{12}H_{14}O_3(OR)(OCOCH_3)_8$ ст. пл. 156—157°; из него получают ацетохлор- и ацетоброммальтоза² $C_{12}H_{14}O_3X(OCOCH_3)_7$, по тому же способу, как ацетобромглюкоза из пентацетата глюкозы (стр. 29). Ацетоброммальтоза образуется при действии на крахмал ацетилбромид в присутствии ледяной уксусной кислоты.³

При взаимодействии ацетогалогенмальтоз со спиртами $R(OH)$ в присутствии Ag_2CO_3 образуются гептаацетилмальтозиды $C_{12}H_{14}O_3(OR)(OCOCH_3)_7$, при омылении которых баритовой водой получают соответствующие мальтозиды (аналоги глюкозидов), например метилмальтозид $C_{12}H_{14}O_8(OCH_3)(OH)_7$, известный в трех видоизменениях: α , β и γ .

При гидролизе мальтоза гладко распадается на две молекулы *d*-глюкозы.



Гидролиз происходит как при действии кислот, так и при действии энзимы дрожжей мальтазы. Кислоты действуют на мальтозу все же не так энергично, как на тростниковый сахар; например при кратковременном кипячении с 20-процентной лимонной кислотой мальтоза не изменяется, а сахар гидролизуеться вполне.

При метиллировании мальтоза дает гептаметилметилмальтозид $C_{12}H_{14}O_8(OCH_3)(OCH_3)_7$, распадающийся при гидролизе на 2, 3, 4, 6-тетраметилглюкозу и 2, 3, 6-триметилглюкозу, что подтверждает приведенную выше на стр. 116 структурную формулу мальтозы;⁴ рациональное обозначение ее: $\alpha(1,5)$ -глюкозидо-4(1,5)-глюкоза.

2. Изомальтоза.

Этим названием часто обозначают продукты самого различного происхождения; до сих пор остается неясным, идентичны они или нет; под большим сомнением находится и их однородность.

¹ E. Fisher, Meyer, B., 22, 1941 [1889].

² E. Fischer, Armstrong, B., 34, 2895 [1901], 35, 840 и 3153 [1902]. E. Fischer, H. Fischer, B., 43, 2523 [1910]. Freudenberg, Hochstetter, Engels B., 58, 666 [1925].

³ Karrer, Naegeli, Nelv., 4, 264, [1921].

⁴ Irvine, Black, Soc. [1926]. 862, Haworth, Peat., ibid., 876 и 3094.

1. Изомальтоза Э. Фишера, получающаяся при реверсивном действии минеральных кислот на *d*-глюкозу (см. выше, стр. 118), в чистом виде не получена; характерен фенилозакон с т. пл. 150°. При кипячении с разбавленными минеральными кислотами превращается в *d*-глюкозу.

2. Изомальтоза Линтнера и Дюлля,¹ получающаяся при гидролизе картофельного крахмала щавелевой кислотой под давлением в 1½ ат. Линтнер констатировал также ее образование при диастатическом гидролизе крахмала. Аморфное вещество, неспособное к брожению; $[\alpha]_D = +140^\circ$; по мнению Линтнера оно идентично с изомальтозой Э. Фишера.

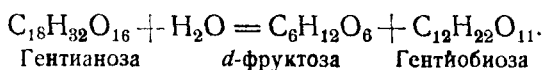
3. Подобное же вещество содержится повидимому в патоке, после брожения которой всегда наблюдается остаток, состоящий из дисахарида, который некоторые исследователи² отождествляли с изомальтозой Э. Фишера, другие же считают за особое сахаристое вещество—глюкозин,³ т. пл. фенилозакона 97—100°.

4. По Армстронгу⁴ при действии энзимы мальтазы на *d*-глюкозу образуется изомальтоза Э. Фишера, по Крофт-Гиллю же при этом получается особое сахаристое вещество—ревертоза (см. выше, стр. 124). По новейшим опытам Прингсхейма при этом образуется смесь мальтозы и ревертозы (см. выше).

5. Изомальтоза Линга,⁵ полученная им при действии осажденного диастаза на амилопектин или на α , β -гексаамилозу при 50°. Белый аморфный порошок, $[\alpha]_D = +140^\circ$; определение молекулярного веса и анализ указывают на дисахарид C₁₂H₂₂O₁₁. По мнению Линга, его изомальтоза идентична с продуктами Э. Фишера и Линтнера.

3. Гентиобиоза.

Гентиобиоза образуется при частичном гидролизе трисахарида гентианозы инвертином или 0,2-процентной серной кислотой:⁶



Более удобен для ее получения биохимический синтез из *d*-глюкозы (см. выше, стр. 124).

Гентиобиоза кристаллизуется из спиртового раствора в микроскопических призмах; вкус горький; показывает мутаротацию, вначале наблюдается левое вращение, постепенно переходящее в правое, окончательное $[\alpha]_D^{21} = +10,7^\circ$. Восстанавливает фелингову жидкость. Кислотами и эмульсином расщепляется на две молекулы *d*-глюкозы.

При гидролизе метилированной гентиобиозы (гептаметилметилгентиобиозида) получается смесь 2, 3, 4, 6-тетраметилглюкозы и

¹ Lintner, Düll B., 28, 1522 [1895]; Ch. Z., 21, 752 [1897].

² Scheibler, Mittelmeier, B., 24, 301 [1891].

³ Gatterbauer B., 24, 301 [1891].

⁴ C., 1905, II, 1807.

⁵ Ling, Nandi, Soc., 123, 2666 [1923].

⁶ Bourquelot, Herissey, C. r., 132, 571 [1901]; 135, 290 и 399 [1902].

2,3,4-триметилглюкозы, ¹ что устанавливает для нее, принимая также во внимание, что она гидролизуется не инвертином, а эмульсином, формулу глюкозида β -ряда: β -(1,5)-глюкозидо-6-(1,5)-глюкозы.

С гентиобиозой идентична биоза амигдалина. ²

4. Целлобиоза.

Целлобиоза, или целлоза, занимает по отношению к целлюлозе такое же положение, как мальтоза к крахмалу, — оба эти дисахарида являются предпоследними членами в рядах продуктов постепенного гидролитического расщепления сложных молекул этих высших полиоз, конечным продуктом гидролиза которых является *d*-глюкоза. ³

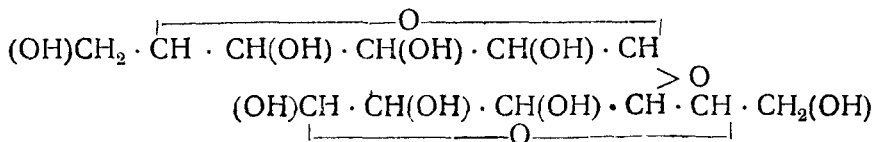
Целлобиоза была получена впервые Скраупом и Кёнигом при „ацетоллизе“ целлюлозы нагреванием ее со смесью серной кислоты и уксусного ангидрида ⁴ в виде октаацетата $C_{12}H_{14}O_3(OCOCH_3)_8$, при омылении которого спиртовым раствором КОН образуется целлобиоза.

Целлобиоза является также промежуточным продуктом при ферментативном гидролизе целлюлозы. ⁵ Биохимический синтез ее из *d*-глюкозы был уже упомянут выше (стр. 125).

Кристаллический порошок, растворимый в 8 ч. холодной воды; почти не обладает сладким вкусом; в растворах показывает мутаротацию, вращение усиливается до $[\alpha]_D^{20} = +34,6^\circ$. Восстанавливает фелингову жидкость, дает фенилозасон с т. пл. 208—210°, окисляется бромной водой в целлобиновую кислоту $C_{12}H_{22}O_{12}$, которая расщепляется при гидролизе кислотами на *d*-глюкозу и *d*-глюконовую кислоту.

При инверсии разбавленными кислотами целлобиоза дает две молекулы *d*-глюкозы. Инвертин не действует на целлобиозу, но она легко гидролизуется эмульсином, ⁶ принадлежит следовательно к глюкозидам β -ряда.

Строение целлобиозы как β -(1,5)-глюкозидо-4-(1,5)-глюкозы доказывается гидролизом метилированной целлобиозы (гептаметилметилцеллобиозида), причем получается смесь 2, 3, 4, 6-тетраметилглюкозы и 2, 3, 6-триметилглюкозы. ⁷



¹ Haworth, Wylam, Soc., 123, 3120 [1923].

² Géza Zemplén B., 57, 688, 1194 и 1357 [1924]. Hudson, Am. Soc., 46, 483 C., 1924, I, 2101.

³ Гесс рассматривает целлобиозу как продукт реверсии, а не инверсии; об этом см. в главе о целлюлозе.

⁴ Skraup, König, B., 34, 1115 [1901]. E. Fischer, Zemplén, A., 365, 1 [1909]; 372, 254 [1910]; B., 43, 2536 [1910] Pringsheim, Merckat H., 105, 174 [1919]; Freudenberg, B., 54, 767 [1921].

⁵ Pringsheim, H., 78, 266 [1912].

⁶ E. Fischer, Zemplén, A., 365, 1 [1909]

⁷ Haworth, Hirst, Soc., 119, 194. [1921] Karrer, Widmer, Helv., 4, 174 и 296 [1921]; C., 1921, III, 944

При ацетоллизе целлюлозы, наряду с целлобиозой получается изомерный с ней дисахарид — целлоизобиоза, ¹ строение которой, однако, еще не выяснено. Целлоизобиоза кристаллизуется в тонких иглах, т. пл. неясная, 165—190° (с разложением), восстанавливает фелингову жидкость; $[\alpha]_D = +24,5^\circ$; кислотами гладко расщепляется на *d*-глюкозу.

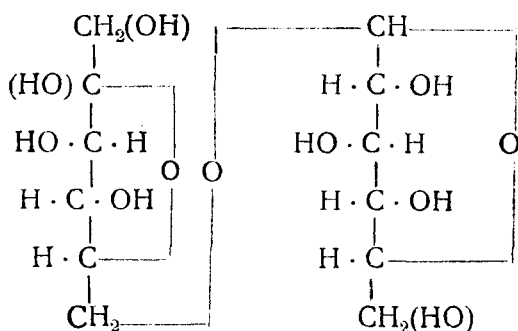
5. Тураноза.

Тураноза получается вместе с *d*-глюкозой при частичном гидролизе трисахарида мелецитозы разбавленными кислотами. ²

Раньше ее описывали как аморфную гигроскопическую массу, но недавно ее удалось получить ³ в кристаллическом виде; хорошо сформированные многогранные призмы (из раствора в горячем метиловом спирте), т. пл. 157°; уд. вращение увеличивается от $+43,5^\circ$ до $+75,6^\circ$.

Подобно тростниковому сахару дает при гидролизе смесь 1 мол. *d*-глюкозы и 1 мол. *d*-фруктозы, но в отличие от него обладает активной карбонильной группой: восстанавливает фелингову жидкость и дает фенилозасон $C_{24}H_{32}O_9N_4$ с т. пл. 215—220°. Не расщепляется эмульсином, очень медленно гидролизуются инвертином.

Цемплен ⁴ определил строение туранозы (методом метилирования) как (1,5)-глюкозидо-6- γ -фруктозы:



6. Молочный сахар, лактоза.

Лактоза одно из наиболее давно известных сахаристых веществ; она описана еще в 1615 г. Бертолетти. Имеет чрезвычайно важное физиологическое значение, так как это единственное сахаристое вещество, содержащееся в молоке млекопитающих и человека (в коровьем молоке 4—5%, в женском 5—6,5%). В молочных железах лактоза образуется из *d*-глюкозы, приносимой туда кровью, причем происходит пространственная перегруппировка *d*-глюкозы в *d*-галактозу. В растительном же мире лактоза пока еще не найдена. Молочный сахар имеет фармацевтическое применение и его добы-

¹ Ost, Prosiegel, Z. ang., Ch., 32, 100 [1920] Ost, Knoth, Cellulosechemie 3, [1922]. Weltzien, Singer, A., 443, 71 [1925].

² Алехин, Ж., 21, 415 [1839].

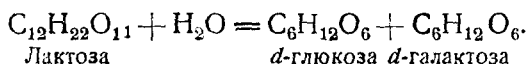
³ Hudson, Pacsu, Science, 69, 278, C., 1929, I, 2299.

⁴ Zemplen, B., 59, 2230 и 2539 [1926].

вают из сыворотки, остающейся после отделения от молока сливок (жиров) и творога (казеин).

Лактоза кристаллизуется в больших твердых кристаллах с 1 мол. H_2O , которая удаляется нагреванием до 125° , причем получается α -форма безводной лактозы; β -форма ее кристаллизуется из горячего (98°) раствора лактозы; α -форма растворяется в воде с выделением тепла, а β —с поглощением. От взаимных превращений обеих модификаций зависит мутаротация молочного сахара; при растворении лактозы содержащей кристаллизационную воду, и безводной модификации α сначала наблюдается вращение от $+85$ до $+90^\circ$, уменьшающееся постепенно до $[\alpha]_D^{20} = +55,3^\circ$; β -форма показывает сначала вращение ниже $+40^\circ$, усиливающееся до той же окончательной величины $+55,3^\circ$.

При гидролизе молочный сахар распадается на 1 мол. *d*-глюкозы и 1 мол. *d*-галактозы:



Гидролиз происходит как при кипячении с разбавленными кислотами, так и при действии эмульсина на специфических энзим лактаз, содержащихся в зернах кефира и в слезистой оболочке тонких кишек молодых животных, питающихся молоком. Обычные дрожжи не сбраживают молочный сахар, но молочные дрожжи, *Torula Kerphir*, содержащиеся в зернах кефира (сгустки казеина, пронизанные молочнокислыми бактериями и дрожжами), вызывают спиртовое брожение лактозы, причем одновременно идет и молочнокислое брожение, и в результате получается кислая жидкость, содержащая спирт (кефир, кумыс). Эмульсин также расщепляет молочный сахар. Молочный сахар особенно легко подвергается молочнокислому брожению, от чего зависит прокисание молока.

Лактоза показывает альдегидные реакции; восстанавливает фелингову жидкость, дает фенилозазон $C_{24}H_{32}O_9N_4$ с т. пл. 203° , легко окисляется бромной водой в лактобионовую кислоту $C_{12}H_{22}O_{12}$ и т. д. Лактобионовая кислота представляет собой сироп и расщепляется при нагревании с разбавленными кислотами на *d*-галактозу и *d*-глюконовую кислоту, ² что указывает на нахождение активной альдегидной группы в остатке *d*-глюкозы; это подтверждается также гидролизом лактозазона, причем получается смесь *d*-галактозы и *d*-глюкозона. ³

Лактобионовая кислота при окислении перекисью водорода в присутствии солей закиси железа дает дисахарид галакто-арабинозу $C_{11}H_{20}O_{10}$, представляющий собой бесцветный сироп, вращающий вправо; при гидролизе его получается смесь 1 мол. *d*-галактозы и 1 мол. *d*-арабинозы.

Подобно всем альдегидам лактоза присоединяет HCN с образованием циангидрина, при омылении которого получается лакто-

¹ E. Fischer, Meyer, B., 22, 361 [1889].

² E. Fischer, B., 27, 3479 [1894].

³ E. Fischer, B., 27, 2631 [1888] 22, 87 [1889].

⁴ Ruff, Ollendorff, B., 32, 552 [1899]; 33, 1806 [1900].

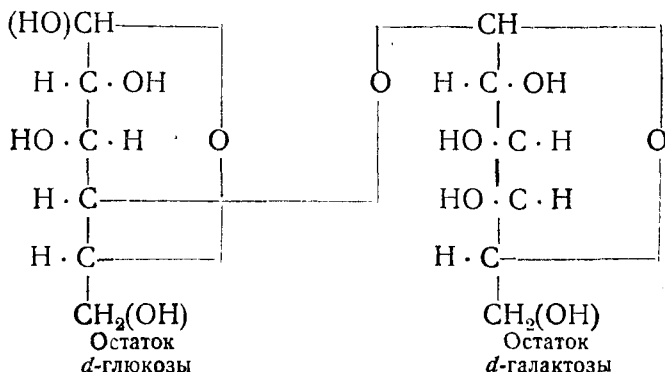
зокарбоновая кислота $C_{18}H_{24}O_{18}$, дающая при гидролизе смесь *d*-галактозы и *d*-глюкогептоновой кислоты.

При нагревании молочного сахара в вакууме до 185° образуется лактозан¹ — белый аморфный порошок состава $C_{12}H_{20}O_{10}$, легко растворимый в воде; $[\alpha]_D = +66^\circ$ (без мутаротации). Восстанавливает фелингову жидкость, дает фенилозакон лактозы; при кратковременном кипячении с водой лактозан превращается обратно в лактозу. При нагревании с $ZnCl_2$ до 105° (при давлении в 15 мм) лактозан полимеризуется с образованием тетралактозана ($C_{12}H_{20}O_{10}$)₄.

Лактозан принадлежит повидимому к дисахаридам типа ангидрозы, причем ангидризован остаток глюкозы; Пикте рассматривает его как галактозил-глюкозан.

В молекуле молочного сахара присутствуют 8 (ОН): он дает октанитрат, октаацетат, октаметилат (гептаметилметиллактозид) и так далее.

При гидролизе гептаметилметиллактозида образуется смесь 2, 3, 4, 6-тераметилгалактозы и 2, 3, 6-триметилглюкозы,² что определяет строение лактозы как β -(1,5)-галактозидо-4-(1,5)-глюкозы:



С молочным сахаром изомерна изолактоза, полученная биохимическим путем Э. Фишером и Армстронгом;³ они действовали водною вытяжкой из зерен кефира на смесь *d*-глюкозы и *d*-галактозы и изолировали фенилозакон изолактозы, не идентичный с фенилозаконом молочного сахара; сама же изолактоза в чистом виде еще не получена.

7. Мелибиоза.

Мелибиоза, называемая также эйкалин, была получена впервые Шейблером и Миттельмейером⁴ при неполном гидро-

¹ Pictet, Egan, Helv., 7, 295; C., 1924, 1, 2582.

² Haworth, Leitch Soc., 113, 188 [1918]; присутствие амиленокислного кольца (1,5) в остатке галактозы доказано Прейде; Pryde, Soc., 123, 1808 [1923].

³ Fischer, Armstrong, B., 35, 3146 и 3151 [1902].

⁴ Scheibler, Mittelmeier, B., 22, 1682 и 3118 [1889]; 23, 1438 [1890]. См. также: E. Fischer, B., 28 3034 [1895]; 35, 3143 и 3151 [1902]; 44, 1904 [1911]. Swann Harding, Sugar, 25, 514; C., 1924, 1, 2017.

лизе трисахарида раффинозы умеренным действием кислот или инвертина:



Мелибиоза получается при действии на раффинозу верховых дрожжей, которые сначала производят своим инвертином вышеуказанное расщепление раффинозы, а затем сбраживают d-фруктозу, мелибиоза же остается нетронутой.

Мелибиоза кристаллизуется с $2\text{H}_2\text{O}$, легко растворяется в воде (в 0,4 ч. воды при 17°), обладает сладким вкусом (в 4 раза слабее сравнительно с тростниковым сахаром) и показывает в растворах мутаротацию, причем вращение постепенно усиливается до $[\alpha]_D^{20} = +143^\circ$. Восстанавливает фелингову жидкость, дает фенилгидразон $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_{10}\text{N}_2$ с т. пл. 145° и фенилозазон $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_9\text{N}_4$ с т. пл. $178-179^\circ$; при ацетилировании образуется октаацетат $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_8(\text{OCOCH}_3)_8$ — иглы с т. пл. $170-171^\circ$.

При гидролизе мелибиозы получается смесь d-глюкозы и d-галактозы; гидролиз вызывают кислоты и ферменты, содержащиеся в низовых дрожжах, которые легко сбраживают мелибиозу. Гидролизуются также эмульсином, инвертин же не действует, поэтому мелибиозу следует причислить к ряду β-глюкозидов.

При восстановлении амальгамой Na мелибиоза дает мелибиотит $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_{11}$ (активная альдегидная группа восстанавливается в спиртовую), который при гидролизе дает d-галактозу и d-маннит, что служит доказательством нахождения активной альдегидной группы в остатке d-глюкозы.

Строение мелибиозы как β-(1,5)-галактозидо-6-(1,5)-глюкозы определяется ее вхождением в состав раффинозы, структура которой выяснена методом метилирования (см. ниже при раффинозе), а также ее синтезом (см. выше в главе о синтезах).

8. Амилобиоза.

Прингсхейм¹ получил при частичном гидролизе α-тетраамилозы и β-гексаамилозы холодной концентрированной соляной кислотой дисахарид $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, названный им амилобиозой. Этот же дисахарид был получен им² действием холодной концентрированной соляной кислотой на амилозу (внутреннее содержимое крахмальных зерен), на диамилозу и дигексозан.

Амилобиоза кристаллизуется в призмах; $[\alpha]_D^{20}$ найдено от $+110,9^\circ$ до $+113,1^\circ$ в препаратах различного приготовления. Восстанавливает фелингову жидкость, дает фенилозазон с т. пл. 189° . При действии ферменты амилазы солода количественно превращается в мальтозу.

Прингсхейм приписывает амилобиозе строение (1,5) глюкозидо-4-(1,6) глюкозы, принимает следовательно существование гексиленокисдного кольца в одном из остатков глюкозы, считая его за остаток γ-глюкозы.³ Ввиду выяснившегося в настоящее время положе-

¹ Pringsheim, Leibowitz, B., 57, 884 [1924].

² Pringsheim, ibid., 1581.

³ Pringsheim, Leibowitz, B., 58, 2808 [1925].

ния кислородного мостика в нормальной глюкозе как амиленоксидного кольца, а в γ -глюкозе как бутиленоксидного, правильнее формулировать диамиллозу Прингсхейма как (1,5)-глюкозидо-6-(1,4)-глюкозу или как (1,5)-глюкозидо-5-(1,4)-глюкозу. Формулы эти во всяком случае нуждаются в проверке методом метилирования.

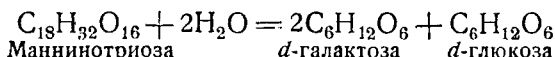
В. ТРИСАХАРИДЫ.

1. Маннотриоза.

Маннотриоза $C_{18}H_{32}O_{16}$ ¹ находится в манне ясеня наряду со стахиозой и маннитом. Получается также при частичном гидролизе стахиозы, при ее нагревании с 20%-ной уксусной кислотой или при действии энзим — мальтазы дрожжей или лактазы кефира.



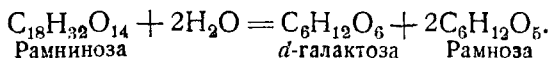
Кристаллические зерна, очень легко растворимые в воде, со слабым сладким вкусом; $[\alpha]D = +167^\circ$. Восстанавливает фелингову жидкость и дает фенилозазон $C_{30}H_{42}O_{14}N_4$ с т. пл. 193—194°. При гидролизе кислотами или эмульсином дает смесь 2 мол. *d*-галактозы и 1 мол. *d*-глюкозы, инвертин же не действует.



Активная альдегидная группа находится в остатке глюкозы, так как при гидролизе маннотрионовой кислоты $C_{18}H_{32}O_{17}$, получаемой при окислении маннотриозы бромной водой, образуется смесь *d*-галактозы и *d*-глюконовой кислоты. Поэтому по своему строению трисахарид этот является вероятно галактозидо-галактозидо-глюкозой.

2. Рамниноза.

Рамниноза² $C_{18}H_{32}O_{14}$ получается при гидролизе глюкозида ксантрорамнина из плодов *Rhamnus infectoria* энзимом рамниазой, извлекаемую водою из тех же плодов. Аморфное вещество со слабым сладким вкусом; $[\alpha]D = -41^\circ$; восстанавливает фелингову жидкость. Инвертин и эмульсин не действуют; при гидролизе кислотами получается смесь 2 мол. рамнозы и 1 мол. *d*-галактозы:



При окислении бромной водой рамниноза дает рамнотрионовую кислоту $C_{18}H_{32}O_{16}$, при гидролизе которой получается смесь рамнозы и *d*-галактоновой кислоты, откуда можно заключить, что активная альдегидная группа рамнинозы находится в остатке галактозы. Рамнинозу можно поэтому рассматривать как рамнозидо-рамнозидо-галактозу.

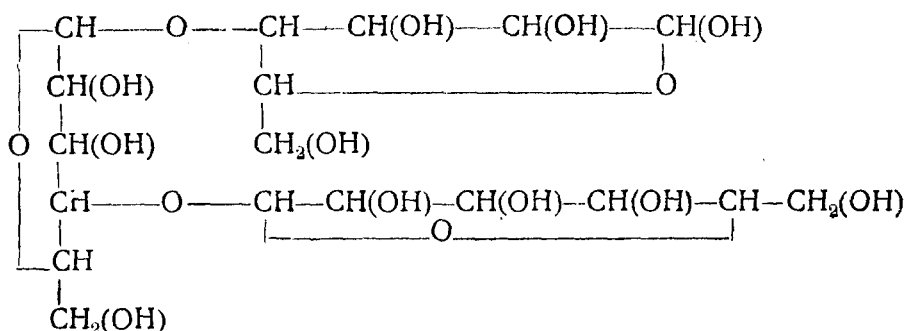
¹ Tanret, Bl. [3], 27, 947 [1902]. Vintilescu, C., 1909, II, 1549. Pictet, C., 1910, I, 1534. Neuberg, Lachmann, Bio Z., 24, 175 [1910]. Ter-Meulen, C., 1911, I, 496.

² Tanret, Bl., [3] 27, 1065 и 1073 [1899]. Ponsot, Bl., [3] 23, 145 [1900]. Berry, C. r., 152, 906 [1911].

3. Трисахариды из целлюлозы.

Бертран и Бенуа получили при ацетоллизе целлюлозы наряду с ацетатом целлобиозы ацетат трисахарида, остающийся в маточном растворе после кристаллизации октаацетата целлобиозы. При омылении ацетата трисахарида получается и сам трисахарид — процеллоза $C_{48}H_{82}O_{16}$. Процеллоза кристаллизуется из спиртового раствора с $2H_2O$; одна молекула воды теряется над H_2SO_4 , вторая — над P_2O_5 при 90° ; т. пл. 210° . Легко растворяется в воде, нерастворима в абс. спирте; $[\alpha]_D^{21} = +22,8^\circ$. Дает озазон. Гидролизуется кислотами с образованием 3 мол. *d*-глюкозы.¹

Бертран и Бенуа приписывают процеллозе следующее строение, опираясь на структурную формулу целлюлозы, предложенную Ирвином (см. ниже в главе о целлюлозе); мы приводим несколько измененную формулу с амиленоксидными мостиками в остатках глюкозы:



Они объясняют происхождение процеллозы частичным гидролитическим расщеплением (в одном месте) триглюкозидного кольца целлюлозы.

Ост² изолировал из продуктов ацетоллиза целлюлозы два новых трисахарида, которым он дал названия целлотриозы и изоцеллотриозы. Первый из них получается в виде бородавчатых скоплений тонких игл, восстанавливает фелингову жидкость (восстановительная способность 40% от глюкозы), реагирует с фенилгидразином и показывает в растворах явление мутаротации (окончательное уд. вращение $+10,5^\circ$). Изоцеллотриоза кристаллизуется с трудом; $[\alpha]_D = +15,6^\circ$ (без мутаротации), восстановительная способность 29% от глюкозы; дает ацетат с 11 ацетильными группами. Обе триозы обладают сладким вкусом, но сбраживаются дрожжами.

О целлотриозе Вильштеттера см. ниже, стр. 197.

В каком соотношении друг к другу находятся все эти трисахарида, получаемые из целлюлозы, и не тождественны ли между собою по крайней мере хоть некоторые из них — остается пока невыясненным.

¹ Bertrand, Benoist, C. r., 176, 1583; C., 1923, III, 1604.

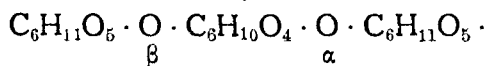
² Ost, Z. ang. Ch., 39, 1117; 41, 696.

4. Гексатриоза Линга.

Линг и Нэнджи¹ получили этот трисахарид действием раствора осажденного диастаза на $\alpha\beta$ -гексаамилозу, причем раствор диастаза нагревался предварительно до 70° и гидролиз велся при температуре не выше 70° (о гексаамилозе см. в главе о крахмале).

Гексатриоза получается в виде белого аморфного порошка состава $C_{18}H_{32}O_{16}$; под микроскопом выделяется из спиртового раствора в трехугольных пластинках, расплывающихся на воздухе вследствие гигроскопичности; т. пл. 202—203°, $[\alpha]_D = +165^\circ$; обладает сладким вкусом. Восстанавливает фелингову жидкость и дает кристаллический фенилозазон с т. пл. 122°.

При действии мальтазы дрожжей трисахарид претерпевает частичный гидролиз, причем отщепляется *d*-глюкоза и остается изомальтаза; под влиянием эмульсина тоже отщепляется *d*-глюкоза, но остается уже мальтоза. Озазон трисахарида при обработке мальтазой дает изомальтозу и глюкозазон, а при действии эмульсина — мальтозазон и глюкозу. Основываясь на этом авторы² приписывают трисахариду строение β -глюкозидо-мальтозы:



В этой формуле буква α обозначает кислородный мостик, связывающий два остатка глюкозы в положении 1,4 — такая связь характерна для мальтозы; β -связью Линг и Нэнджи обозначают кислородный мостик в молекуле изомальтозы, оставляя открытым вопрос об его положении, он может быть, по их взглядам, 1,5, или 1,4, а внутренние кислородные мостики в остатках глюкозы, входящих в состав молекулы изомальтозы, могут быть бутиленоксидные или амиленоксидные. При действии эмульсина гидролизуется β -связь, отщепляется молекула глюкозы (левая в формуле) и получается мальтоза; мальтаза же гидролизует α -связь, отщепляется молекула глюкозы (правая в формуле) и остается изомальтоза.

5. Амилотриоза.

Трисахарид этот $C_{18}H_{32}O_{16}$ получен Прингсхеймом³ при гидролизе амилопектина (оболочки зерен крахмала) холодной концентрированной соляной кислотой; при аналогичной обработке он получается также из гликогена и тригексозана.

Амилотриоза кристаллизуется в призмах, восстанавливает фелингову жидкость, дает кристаллический фенилозазон с т. пл. 142—145° (разложение); $[\alpha]_D^{20}$ = от +123,5 до +124,5°. При действии энзимы амилазы солода количественно превращается в мальтозу. Прингсхейм приписывает своему трисахариду строение (1,4)-глюкозидо-4-(1,6)-глюкозидо-4-(1,6)-глюкозы.⁴ Относительно этой формулы нужно сделать те же замечания, которые сделаны уже нами выше на стр. 132 по поводу строения амилобиозы.

¹ Ling, Nanji, Soc., 123, 2666 [1923].

² Ling, Nanji, Soc., 127, 629 [1925].

³ Pringsheim, B., 57, 1581, [1924].

⁴ Pringsheim, Leibowitz, B., 58, 2808 [1925].

VI. ПОЛИСАХАРИДЫ ТИПА ТРЕГАЛОЗЫ.

А. ДИСАХАРИДЫ.

1. Трегалоза и изотрегалозы.

Трегалоза, называемая также микозой, открыта Виггерсом в спорынье (1832 г.), затем найдена во многих грибах (*Fungus Sambuci*, *Agaricus muscarius* и др.); много ее (до 27%) в трегаламанне из Сирии. ¹ Кристаллизуется с 2H₂O, легко растворима в воде (в 1,7 ч. воды), обладает очень сладким вкусом; $[\alpha]_D^{20} = +197^\circ$ (без мутаротации). Не восстанавливает фелингову жидкость и не реагирует с фелингидазином. Кислотами и энзимами, содержащимися в плесневых грибах, гидролизруется с образованием 2 мол. *d*-глюкозы; инвертин, эмульсин, птиалин не действуют. Структурная формула трегалозы приведена на стр. 112; рациональное обозначение ее будет α -1 (1,5)-глюкозидо- α -1 (1,5)-глюкозид.

Стереоизомерна с трегалозой изотрегалоза, полученная Э. Фишером синтетически из ацетобромглюкозы (см. выше стр. 120). Она представляет собой аморфный порошок, не восстанавливающий фелингову жидкость; $[\alpha]_D^{23} = -39,4^\circ$; расщепляется эмульсином. Судя по вращательной способности, ² это вероятно β -1 (1,5)-глюкозидо- β -1 (1,5)-глюкозид. На стр. 121 была упомянута вторая синтетическая и зотрегалоза (Шлюбаха и Фогеля), которая является вероятно α -глюкозидо- β -глюкозидом; кристаллы, $[\alpha]_D^{22} = +67,1^\circ$.

2. Тростниковый сахар, свекловичный сахар, сахароза.

Тростниковый сахар широко распространен в мире растений, часто сопровождает глюкозу в сладких плодах. Наиболее богаты им сахарный тростник *Saccharum officinarum* (14—26%) и сахарная свекла *Beta vulgaris* (14—20%); эти два растения представляют основу мировой промышленности по добычанию сахара. ³ Из других растений богаты сахаром: сорго (*Sorghum saccharatum*) — до 9%, ⁴ сахарный клен ⁵ (*Acer saccharinum*), многие пальмы, ⁶ корни марены (*Rubia tinctorum*), кофейные бобы, многие цветы (например отдельные цветы *Cactus Ackermanni* содержат до 0,1 г сахара) и т. д.

Заметим также, что тростниковый сахар образуется при частич-

¹ T. Swann Harding (Sugar, 25, 476; C, 2924, 1, 1016) рекомендует получать трегалозу из *Selaginella lepidophylla*.

² Hudson, Am. Soc., 38, 1566 [1916].

³ В 1919/20 г. было добыто на всем земном шаре 15,5 млн. тонн сахара, из них 3,5 млн. тонн из свеклы и 12 млн. тонн из сахарного тростника; в 1929/30 г. было добыто 10 млн. тонн сахара из свеклы (в том числе в нашем Союзе 1,8 млн. тонн) и 19 млн. тонн из тростника.

⁴ Опыты добычания сахара из сорго производились лет 30 назад в САСШ в большом масштабе, но окончились неудачей, так как сок содержит много примесей и много инвертированного сахара.

⁵ В САСШ из сока сахарного клена добывают ежегодно до 15.000 т твердого сахара и столько же сиропа. Весною каждый клен дает ежедневно до 10—20 л сока, содержащего 3—5% сахара.

⁶ В Ост-Индии из сока кокосовых пальм добывают ежегодно свыше 140.000 т сахара; взрослая пальма дает до 37 кг сахара в год.

ном гидролизе некоторых полиоз, например раффинозы (см. при раффинозе).

Еще в древности твердый сахар добывался в Индии из сока сахарного тростника; из Индии его привозили в Европу, познакомившуюся с ним во времена крестовых походов. Позднее начали культивировать сахарный тростник в широких размерах в Америке, поставлявшей сахар в Европу. В соке свеклы сахар был обнаружен Маркграфом в 1747 г.; его ученик Ашар (Achard) устроил в 1799 г. первый завод свекловичного сахара, но применявшиеся тогда технические процессы были так несовершенны, что производство вскоре заглохло, возродившись лишь с их усовершенствованием в 20-х и 30-х годах XIX в.; с тех пор оно непрерывно развивалось, достигнув блестящего расцвета перед началом мировой войны, и сделалось одною из самых важных отраслей народного хозяйства в Европе, особенно в Германии, Австрии и России.

Схема свеклосахарного производства в общих чертах такова: ¹

1. Получение сока из бураков свеклы. Для этого в настоящее время применяют диффузионный способ, который состоит в следующем: бураки с помощью машин нарезают тонкими пластинками и полученную стружку подвергают систематическому выщелачиванию теплою водою в больших железных цилиндрах, диффузорах, системы которых образуют диффузионные батареи; при выщелачивании применяют принцип противотечения — свежая вода или слабый сок поступают в диффузоры с наиболее выщелоченной стружкой, свежая же стружка обрабатывается наиболее концентрированным соком. Благодаря рациональному ведению процесса, удается получить раствор, содержащий 12—15% сахара, потери которого не превышают 0,30%. Выщелоченная стружка (жом) представляет превосходный корм для скота.

2. Очистка диффузионного сока. Кроме сахара диффузионный сок содержит значительное количество других веществ, входящих в состав свеклы: органические кислоты, красящие вещества, белки, неорганические соли и т. д.; для очистки от них сок обрабатывают известковым молоком при нагревании паром до 60° (дефекация). При действии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ белковые вещества свертываются, органические кислоты и красящие вещества кислого характера осаждаются в виде нерастворимых Ca -солей, многие органические вещества разлагаются, соли Fe и Mg осаждаются в виде гидратов окисей, серная и фосфорная кислоты — в виде Ca -солей и т. д.; сахар тоже вступает в соединение с известью, образуя растворимые в воде сахараы различного состава, например $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$. Для разложения этих сахаратов и осаждения избытка извести отстоявшийся после дефекации, прозрачный сок подвергают обработке CO_2 (сатурация), затем фильтруют с помощью фильтрпрессов, на которых остается сатурационная грязь. Операции дефекации и сатурации повторяют несколько раз, причем для последней сатурации часто применяют вместо CO_2 сернистый газ SO_2 ,

¹ В нашу задачу не входит подробное описание заводских способов получения сахара; свеклосахарное производство составляет предмет специальных руководств по технологии питательных веществ.

который обесцвечивает сок. После механического фильтрования очищенный сок часто пропускают еще через костяной уголь, поглощающий остатки красящих веществ и мусть.

3. Сгущение сока. Очищенный предыдущими операциями сок должен быть в достаточной мере сконцентрирован для кристаллизации из него сахара. Во избежание пригорания и разложения сахара выпаривание производится не на огне, а с помощью глухого пара (т. е. пара, циркулирующего по трубам и не приходящего в непосредственное соприкосновение с раствором) и притом под уменьшенным давлением в вакуум аппаратах, при 60—90°. Сгущенный до определенной концентрации сок фильтруют от образующегося осадка несахаристых веществ и еще более уваривают его в вакуум аппаратах, пока не получится густая масса, состоящая из сиропа и кристаллов (утфель).

4. Кристаллизация, отделение и сушка сахара. Желтая масса утфеля состоит из кристаллов сахара и жидкой патоки, содержащей все примеси и значительные количества растворенного сахара. Центрофугированием отделяют кристаллы сахара от патоки и промывают их (пробеливают) в центрофугах сначала концентрированным раствором чистого сахара (клерс), затем паром; получается белый сахарный песок, свободный от патоки (первый продукт), который затем сушат в хорошо вентилируемых сушильнях.

Отделенная от кристаллов сахара патока снова уваривается в вакуум аппаратах и дает желтый сахарный песок (второй продукт) и вторую патоку, из которой может быть получен сахарный песок еще более низкого качества (третий продукт) и черная патока, или меласса, состоящая из сахара (до 50%), воды (20%) и различных примесей, препятствующих кристаллизации сахара (30%).

5. Рафинирование сахара. Сахарный песок, даже первый продукт, все же содержит некоторое количество примесей, сообщающих ему желтоватый оттенок, неприятный привкус и запах. Для удаления этих примесей сахарный песок растворяют в горячей воде до густоты сиропа и сироп этот (клерс) сначала подвергают механическому фильтрованию, а затем пропускают через высокие железные цилиндры, наполненные костяным углем (крупкою — кусками величиною с орех), который поглощает из клерса красящие вещества, известь и соли. Очищенный таким образом сироп уваривают в вакуум аппаратах, причем для уничтожения небольшой желтизны его подсинивают ультрамарином. Полученный утфель кристаллизуют в конических формах, причем вся масса затвердевает; ее пробеливают в этих же формах, имеющих внизу (в вершине конуса) закрывающиеся отверстия, чистым клерсом, дают ему стечь и высушивают „головы“ сахара в сушилках под уменьшенным давлением при 80—85°.

Заметим, что черная патока (меласса) в свою очередь подвергается специальной переработке для извлечения из нее по возможности всего заключающегося в ней сахара. При наиболее часто применяемом „стронциановом“ способе патоку кипятят с раствором $\text{Sr}(\text{OH})_2$, причем сахар осаждается в виде нерастворимого бисахарата $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot 2\text{SrO}$. Осадок отфильтровывают и обрабатывают холодной водой, которая разлагает бисахарат с образованием раство-

римого в воде моносахарата $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot SrO$; раствор сатурируют CO_2 , фильтруют, фильтрат, содержащий в растворе сахар, упаривают и упаривают и т. д.

Как мы видим, свеклосахарное производство достигло высокой степени технического совершенства, потери ничтожны, затрата материалов доведена по возможности до минимума. В среднем 100 кг бураков, содержащих 17% сахара, дают в результате: 14,3 кг первого продукта, 1,4 кг второго продукта, 2,2 кг мелассы, 8 кг сатурационной грязи (ценное удобрение, содержащее N, P, K) и 7 кг прессованного, высушенного жома.

При лабораторном извлечении сахара из растений поступают, например, таким образом (способ Шульце): извлекают сахар из растительного материала горячим 90-процентным спиртом, фильтруют, к нагретому до кипения фильтрату прибавляют горячий насыщенный раствор $Sr(OH)_2$, отфильтровывают осадок сахарата и его суспензию в воде, разлагают CO_2 , выпаривают профильтрованный раствор на водяной бане и полученный сироп экстрагируют 95-процентным спиртом, спиртовой раствор испаряют над H_2SO_4 и сахар перекристаллизовывают из спирта.

Сахар кристаллизуется в больших многогранных моноклинических кристаллах, очень легко растворим в воде (в 100 ч. воды при 12° —199 ч. сахара, при 45° —245 ч. сахара), трудно в спирте (в 100 см³ 97-процентного спирта при 14° —0,4 г сахара); т. пл. 160° ; $[\alpha]_D^{20} = +66,5^\circ$.

В новейшее время выяснилось, что сахароза существует в двух аллотропных модификациях. К этому заключению пришел Гельдерманн¹ в результате изучения плотности и теплоты растворения сахарозы; препарат, получаемый осаждением метиловым спиртом из водного раствора, обладает меньшей плотностью и меньшей теплотой растворения, чем получаемый осаждением винным спиртом; при хранении под насыщенным водным раствором сахара или под спиртом первый препарат получает свойство второго.

Пиктэ² подтверждает наблюдения Гельдерманна; он получил сахарозу в 2 модификациях: одна (сахароза А) кристаллизуется из воды и винного спирта (т. пл. 184 — 185°), другая (сахароза В)—из метилового спирта (т. пл. 170 — 171°). Более устойчива модификация А; сахароза В хотя и сохраняется в хорошо закрытых сосудах, но на воздухе медленно превращается в А. Продажный сахар (т. пл. 160°) является, вероятно, смесью обеих форм.

Сахароза не обладает восстанавливающими свойствами, не реагирует с фенилгидразином—активная карбонильная группа отсутствует. При ацетилировании и метилировании обнаруживает присутствие 8 свободных (ОН): дает октаацетат³ $C_{12}H_{14}O_5(OCOCH_3)_8$ —белые иглы с т. пл. 67° , $[\alpha]_D = +38,4^\circ$ и октаметилат⁴ $C_{12}H_{14}O_5(ONCH_3)_8$ —бесцветный густой сироп, т. кип. 176° (при давлении в 0,05 мм) $[\alpha]_D = +66,7^\circ$.

¹ Heidermann, Ztschr. physikal. Chem., 130, 396 [1927].

² Pictet, Vogel, Helv., 11, 436 и 905 [1928].

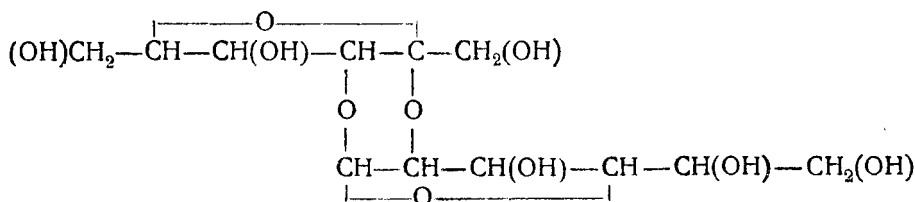
³ Herzfeld, B., 13, 267 [1880]; Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, 1887, 2260.

⁴ Haworth, Soc., 107, 8 [1915]. Haworth, Law, Soc., 109, 1314 [1916].

При нагревании выше температуры плавления сахар теряет воду, карамелизуется. Процесс карамелизации очень сложный, в зависимости от температуры и продолжительности нагревания получаются различные продукты, образующие трудно разделимые смеси. В более старой литературе¹ описывают: карамелан $C_{12}H_{18}O_9$ (т. е. $C_{12}H_{22}O_{11} - 2H_2O$) — бурая масса, плавящаяся при $134-136^\circ$, легко растворимая в воде, дает аморфный тетраацетат, обладает слабыми восстанавливающими свойствами; карамелен $C_{36}H_{50}O_{25}$ (т. е. $3C_{12}H_{22}O_{11} - 8H_2O$) и карамелин $C_{24}H_{30}O_{15}$ (т. е. $2C_{12}H_{22}O_{11} - 7H_2O$) — черная блестящая масса, растворимая в воде.

Сабанеев² получил, при нагревании сахара при 200° до 10% потери в весе, карамель состава $C_{125}H_{188}O_{80}$ — черные хрупкие листочки, безвкусные, легко растворимые в воде.

В новейшее время исследованием карамелизации сахара занимался Пиктэ,³ нагревавший сахар до $185-190^\circ$ под уменьшенным давлением (при $10-15$ мм); при потере в весе в 5% образуется изосахарозан $C_{12}H_{20}O_{10}$, при потере в 10% — карамелан $C_{24}H_{36}O_{16}$, в 20% — карамелен $C_{36}H_{50}O_{25}$. Изосахарозан очищают от неизменившегося сахара брожением и осаждением раствора в метиловом спирте ацетоном; аморфный белый порошок с т. пл. $94-94,5^\circ$, очень гигроскопичен, очень легко растворим в воде, легко в метиловом спирте, трудно в ацетоне; $[\alpha]_D^{22} = +64^\circ$; вкус горький; водный раствор уже на холоду гидролизуетсся с образованием инвертированного сахара. Дает кристаллический гексаацетат с т. пл. $79-80^\circ$ при ацетилировании в пиридиновом растворе при обыкновенной температуре. Восстанавливает фелингову жидкость и дает озон $C_{24}H_{32}O_9N_4$. Пиктэ рассматривает изосахарозан как производное изомера тростникового сахара; он получил изосахарозан также синтетически⁴, нагреванием левулозана и глюкозы (или глюкозана) и приписывает ему следующее строение:⁵



Карамелан Пиктэ представляет собой светложелтый аморфный порошок с т. пл. $144-145^\circ$, менее гигроскопичный и труднее растворимый, чем изосахарозан; вкус горький, $[\alpha]_D^{22} = +80^\circ$.

Карамелен Пиктэ — коричневый порошок, не гигроскопиче-

¹ См. Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Auflage [1904], стр. 1196—1212.

² Ch. Z., 17, 133, [1893].

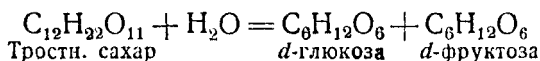
³ Pictet, Adrianoff, Helv., 7, 703; C., 1924, 11, 1176.

⁴ Pictet, Stricker, Helv., 7, 768; C., 1924, 11, 1176.

⁵ Заметим, что формула эта плохо согласуется с восстанавливающими свойствами изосахарозана и с его способностью давать озон; кроме того, кислородный мостик в остатке глюкозы должен быть амиленоксидный, а не бутиленоксидный.

ский, горький; т. пл. 204—205°, очень легко растворим в воде; $[\alpha]_D^{23} = +65,4^\circ$.

Инверсия тростникового сахара. При действии кислот и энзим (сахараза) сахар легко гидролизуется, расщепляясь на 1 мол. *d*-глюкозы и 1 мол. *d*-фруктозы:



Этот процесс называется инверсией, так как в результате направление вращения изменяется, делается левым, $[\alpha]_D = +66,5^\circ$ превращается в $[\alpha]_D = -20^\circ$.¹

Уже ничтожное количество кислоты вызывает инверсию, достаточно, например, нагреть сахарный сироп с 0,005% HCl на водяной бане в течение 1 часа. Полученный продукт называют „инвертированным сахаром“; на стр. 89 уже было упомянуто, что пчелиный мед состоит главным образом из инвертированного сахара. В технике инвертированный сахар готовят нагреванием 80-процентного сиропа с 0,05% HCl (или с 0,2% муравьиной, винной или лимонной кислотой) до 95—100°, нейтрализуя затем кислоту содой; инвертированный сахар применяют как суррогат меда (в этом случае к нему прибавляют несколько процентов неинвертированного сахара и декстрин), а также прибавляют иногда к виноградному соку в виноделии и т. д.²

Инверсия тростникового сахара представляет значительный интерес не только для химии углеводов, но и для общей химии и особенно для физической химии, как мы увидим из дальнейшего.

Инверсия протекает со скоростью, меняющейся в течение процесса в зависимости от уменьшения концентрации негидролизованного сахара; скорость зависит также от температуры, от концентрации водородных ионов, от природы растворителя и т. д.

Исследования инверсии сахара Вильгельми (1850 г.) и другими учеными много способствовали установлению весьма важного закона действия масс Гульдбергом и Вааге (1867 г.), согласно которому скорость реакции, т. е. количество вещества (в грамм-молекулах), претерпевшее превращение в 1 сек. в 1 см³ (или в 1 л), пропорциональна произведению действующих масс, причем под действующей массой каждого вещества подразумевается его количество в единице объема раствора, выраженное в грамм-молекулах. В инверсии сахара (см. вышеприведенное уравнение реакции) участвует вода, но так как количество ее относительно очень велико (в водном растворе) и практически не меняется во время процесса, то дей-

¹ Удельное вращение инверт. сахара зависит от того, какую именно кислоту применяли для инверсии, а также от концентрации и от температуры; со щавелевой кислотой получается например $[\alpha]_D^{20} = -19,55^\circ - 0,051\rho$ (где ρ означает процентное содержание); с HCl: $[\alpha]_D^{20} = -21,8^\circ$; $[\alpha]_D^t = [\alpha]_D^{20} + 0,304(t - 20^\circ) + \frac{(t - 20^\circ)^2}{600}$ (для $c = 13$, где c означает содержание в граммах в 100 см³ раствора) и т. д.

² П. Щорыгин: Производство инвертированного сахара в САСШ и его применения, Пищевая промышленность, стр. 37 [1925].

ствующую массу ее можно считать постоянной; скорость инверсии будет поэтому в каждый момент пропорциональна концентрации негидролизованного тростникового сахара.

Положим, что в начале опыта (время $t=0$) раствор содержал a молей (т. е. грамм-молекул) сахара в 1 л, к моменту t инвертировано x молей сахара, присутствуют следовательно $(a-x)$ молей тростникового сахара, поэтому скорость инверсии в момент t :

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x),$$

где k — коэффициент инверсии. При интегрировании получаем:

$$-\ln(a-x) = kt + C;$$

вставляя для начального момента $t=0$ и $x=0$:

$$-\ln a = C,$$

отсюда:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}.$$

Процесс инверсии удобно прослеживается поляриметрически; если через α_0 обозначить положительный угол вращения тростникового сахара в начальный момент ($t=0$), через α_0' — отрицательный угол вращения по окончании инверсии и через α — угол, наблюдаемый в момент t , то в полученное выражение вместо концентраций можно вставить соответствующие углы вращения, так как угол вращения каждого опг. активного вещества пропорционален его концентрации. Угол вращения в момент t получится как алгебраическая сумма положительного угла вращения тростникового сахара и отрицательного угла вращения инвертированного сахара, причем левое вращение вставляется со знаком —:

$$\alpha = \alpha_0 \frac{a-x}{a} + \alpha_0' \frac{x}{a},$$

отсюда

$$x = a \frac{\alpha_0 - \alpha}{\alpha_0 - \alpha_0'} \text{ и } k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_0'}{\alpha - \alpha_0'}.$$

Опыт показывает, что коэффициент инверсии сохраняет постоянное значение во все время каждого отдельного опыта, но меняет свою величину при изменении внешних условий при различных опытах; это служит важным подтверждением закона Гульдберга и Вааге.

Коэффициент инверсии оказался пропорциональным концентрации водородных ионов кислоты, если она взята в разбавленном растворе; отношение скоростей инверсии различными кислотами приблизительно равно отношению их электропроводностей. Это дает возможность весьма удобно определять относительную силу кислот. Следующая таблица представляет результат измерений Оствальда, произведенных им при 25° с различными кислотами, взятыми в концентрациях, равных 0,5 норм.; для сравнения коэффициент инверсии при действии соляной кислоты принят за 1,000.

| Кислота: | k | Кислота: | k |
|---|-------|------------------------|--------|
| HCl | 1,000 | CCl ₃ COOH | 0,754 |
| HNO ₃ | 1,000 | CHCl ₂ COOH | 0,271 |
| HClO ₄ | 1,035 | CH ₂ ClCOOH | 0,0484 |
| H ₂ SO ₄ | 0,536 | CH ₃ COOH | 0,0040 |
| C ₆ H ₅ SO ₃ H | 1,044 | HCOOH | 0,0153 |

При применении концентрированных кислот уже не наблюдается вышеупомянутая правильность, что скорость инверсии пропорциональна концентрации водородных ионов; скорость инверсии возрастает быстрее, чем увеличивается концентрация кислоты и концентрация ионов водорода. На это обратили внимание Оствальд еще в 1885 г. и Аррениус в 1889 г., а в новейшее время Ганч,¹ который подчеркивает то важное обстоятельство, что сильные кислоты в недиссоциированном состоянии действуют энергичнее, чем ионы. Для объяснения инвертирующего действия кислот Ганч принимает, что молекулы кислоты сначала присоединяются к кислородному мостику тростникового сахара с образованием оксониевой соли, катион которой затем расщепляется гидролитически на две монозы. Другие исследователи тоже склонны принимать, что кислоты вступают в соединение с сахаром как со слабым основанием.²

Как мы уже упоминали, тростниковый сахар подвергается гидролизу при действии не только кислот, но и энзим; специфическая энзима, расщепляющая сахар — сахараза,³ содержащаяся в инвертине дрожжей. Сахаразу подверглась за последнее время тщательному изучению Эйлером и его сотрудниками,⁴ она получена почти в чистом виде с высокой инвертирующей способностью.

Эйлер рассматривает инвертирующее действие сахаразы как каталитическое и принимает промежуточное образование соединения сахаразы с сахаром (соединение катализатор-субстрат). Разница между действием HCl и сахаразы та, что в случае HCl концентрация катализатора велика, но сродство его к субстрату мало, в случае же сахаразы — наоборот, концентрация катализатора мала, но сродство его к субстрату велико; в результате получается однако, что концентрация промежуточного соединения катализатор-субстрат в обоих случаях одинакового порядка (10⁻⁸) и действия HCl и сахаразы на тростниковый сахар весьма сходны.

Так как дрожжи содержат сахаразу, то они легко сбраживают тростниковый сахар.

¹ Hantzsch, Z. für Electrochemie. 1923, № 6 (11/12).

² Euler, B., 55, 3589 [1922].

³ Инвертином называют препараты, получаемые из дрожжей, настаивая их с водой при 30—35° в течение 15 час. и т. д.; это — природная группа энзим, подобная эмульсину, панкреатину и др.; сахараза же, входящая в состав инвертина, уже индивидуальная энзима.

⁴ Euler, Josephson, B., 56, 453, 1097 и 1749 [1923]; B., 57, 299 и 859 [1924]; C., 1925, II, 1604.

Строение тростникового сахара. Строение тростникового сахара выясняется из следующих фактов: 1) при гидролизе его получают 1 мол. *d*-глюкозы и 1 мол. *d*-фруктозы; 2) он не содержит активных карбонильных групп; 3) содержит 8 свободных гидроксильных групп; 4) при гидролизе метилированного тростникового сахара получается смесь 2, 3, 4, 6-тетраметилглюкозы и γ -тетраметилфруктозы.

На стр. 115 уже был сделан вывод из этих фактов и приведена современная стереоформула сахарозы; она является α -1-(1,5)-глюкозидо-2- γ -фруктозидом.

Об изомерах сахарозы (изосахарозе, сахарозе *C* и сахарозе *D*), полученных синтетическим путем, было уже упомянуто выше, в главе о синтезах полисахаридов (стр. 123).

В. ТРИСАХАРИДЫ.

1. Раффиноза.

Раффиноза, называемая также мелитриозой и госсипозой, впервые была найдена в манне некоторых австралийских эвкалиптов (1843 г.), затем в мелассе свеклосахарных заводов (1876 г.) и в семенах хлопка (1883 г.).¹ Толленс и Шейблер доказали (1885 г.) идентичность этих сахаристых веществ различного происхождения, носивших до того времени разные названия (см. выше). Сахарная свекла содержит всего 0,01—0,02% раффинозы, но она скопляется в мелассе (2—3%), еще больше ее (до 16%) в остатках после извлечения сахара из мелассы по стронциановому способу.²

Всего проще получение раффинозы из эвкалиптовой манны: ее извлекают горячей водой и перекристаллизовывают из спирта.

На стр. 124 был приведен синтез раффинозы, который удалось осуществить Пиктэ и Фогелю.

Раффиноза кристаллизуется в длинных иглах или призмах, содержащих кристаллизационную воду: $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$, обезвоживается при нагревании до 100°, растворяется в 6 ч. воды при 16°, сильно вращает вправо, без мутаротации, $[\alpha]_D^{20} = +104,5^\circ$.

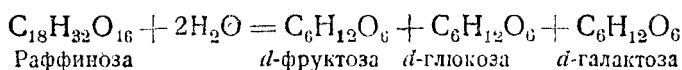
Способна давать смешанные кристаллы с тростниковым сахаром характерной игольчатой формы; так как процентное содержание сахара оценивается на заводах поляриметрически, то, ввиду более сильной вращательной способности раффинозы, сахар, содержащий ее в виде примеси, может показать содержание свыше 100% сахарозы (Pluszucker). Примесь раффинозы к тростниковому сахару легко обнаруживается при нагревании его в сушильном шкафу до 100—105°: сахар окрашивается в бурый цвет, если присутствовала раффиноза, разлагающаяся легче сахара; чистый же сахар без изменения цвета выдерживает нагревание до 125°.

Раффиноза не содержит активной карбонильной группы — не восстанавливает фелингову жидкость, не реагирует с фенилгидразином и т. д.

¹ По T. Swann Harding'y (Sugar, 25, 308; C., 1923, IV, 1009) из 100 кг семян хлопчатника получается 2,25 кг чистой раффинозы.

² О получении раффинозы из мелассы — см. Scheibler, B., 18, 1409 [1885].

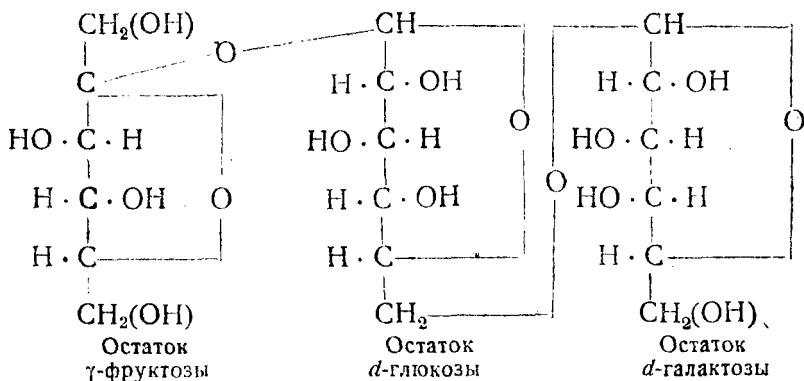
При энергичном гидролизе минеральными кислотами расщепляется на 1 мол. *d*-глюкозы, 1 мол. *d*-фруктозы и 1 мол. *d*-галактозы.



Частичный гидролиз при действии инвертина с образованием смеси *d*-фруктозы и мелибиозы был уже упомянут выше (стр. 131). В другом направлении происходит частичный гидролиз под влиянием эмульсина — отщепляется *d*-галактоза и получается тростниковый сахар. Это указывает на то, что остаток *d*-глюкозы занимает в молекуле раффинозы центральное положение, связан с одной стороны — с остатком *d*-галактозы, а с другой — с остатком *d*-фруктозы.

При ацетилировании раффинозы уксусным ангидридом в присутствии уксуснокислого Na получается гексаацетат ¹ $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_5$ ($\text{O}(\text{COCH}_3)_{11}$), кристаллизующийся в листочках с т. пл. 99—101°; при повторном метилировании — гексаметилраффиноза ² не кристаллизующаяся и перегоняющаяся при 238°—240° при давлении в 0,02 мм. Обе реакции обнаруживают таким образом присутствие в молекуле раффинозы 11 гидроксильных групп.

При гидролизе метилированной раффинозы получается смесь 2, 3, 4-триметилглюкозы, γ-тетраметилфруктозы и 2, 3, 4, 6-тетраметилгалактозы, ² что указывает на следующую структурную формулу раффинозы:



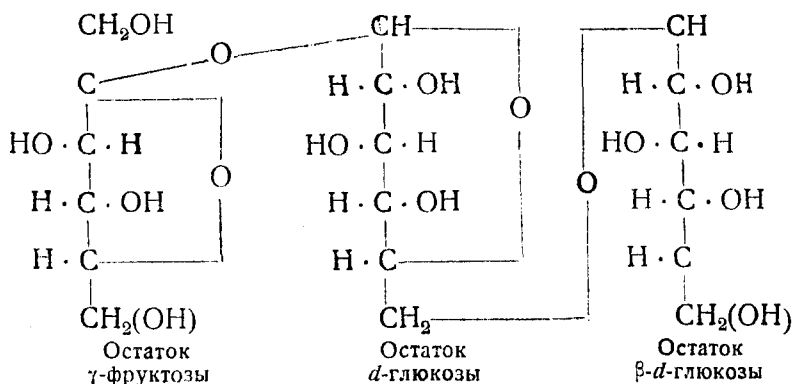
Она является таким образом β-1-(1,5)-галактозидо-α-6-(1,5)-глюкозидо-γ-2-(2,5)-фруктозидом.

¹ Scheibler, Mittelmeier, B., 23, 1438 [1890].

² Haworth, Hirst, Ruell, Soc., 123, 3125 [1923]; согласно с прежними воззрениями на положение кислородного мостика в молекуле глюкозы авторы эти принимали в остатке глюкозы не амиленоксидное (как в приводимой структурной формуле раффинозы), а бутиленоксидное кольцо. См. также Haworth, Loach, Long, Soc., [1927] 3146.

2. Гентианоза.

Гентианоза находится в корнях *Gentiana lutea*.¹ Кристаллизуется в листочках состава $C_{18}H_{32}O_{16}$, с т. пл. 209—210°; очень легко растворяется в воде, обладает слабым сладким вкусом; $[\alpha]_D = +33^\circ$. Не показывает альдегидных реакций, не восстанавливает фелингову жидкость и т. д. Слабой серной кислотой и инвертином расщепляется на *d*-фруктозу и гентиобиозу, эмульсин же отщепляет *d*-глюкозу и остается тростниковый сахар; дрожжи сбраживают поэтому гентианозу лишь на $\frac{1}{3}$, оставляя гентиобиозу, в присутствии же эмульсина гентианоза сбраживается дрожжами целиком. Так как гентиобиоза входит в состав гентианозы и строение ее определено методом метилирования, как β -(1,5)-глюкозидо-6-(1,5)-глюкозы (см. выше, стр. 128), то отсюда вытекает и строение гентианозы как β -(1,5)-глюкозидо-6-(1,5)-глюкозидо-2- γ -(2,5)-фруктозида:



3. Мелецитоза.

Трисахарид этот находится в манне *Pinus Larix* и в листьях липы; может быть удобно получен также из меда, собираемого в местностях с преобладающим хвойным лесом,² некоторые сорта такого меда содержат до 20% мелецитозы.

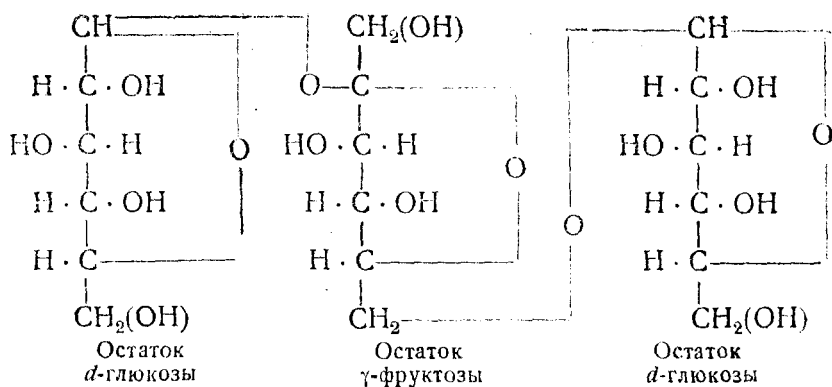
Кристаллизуется в ромбических призмах, содержащих кристаллизационную воду: $C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O$, растворяется в 3 ч. воды при 17°; $[\alpha]_D = +88,7^\circ$ (без мутаротации). Не показывает альдегидных реакций, не восстанавливает фелингову жидкость. При нагревании на водяной бане с 20-процентной уксусной кислотой расщепляется на *d*-глюкозу и туранозу; при полном гидролизе дает смесь 2 мол. *d*-глюкозы и 1 мол. *d*-фруктозы.

Строение мелецитозы определено Цемплем³ методом метилирования; она оказалась (1,5)-глюкозидо-6- γ -фруктозидо-1-(1,5)-глюкозидом.

¹ A. Meyer, H., 6, 135 [1882]. Bourquelot, C. r., 126, 280 [1898]; 132, 571 [1901].

² T. Swann Harding, Sugar, 25, 240; C., 1923, IV, 1009.

³ Zemplen, B., 59, 2230 и 2539 [1926].

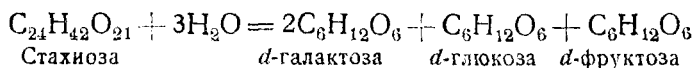


С. ТЕТРАСАХАРИДЫ.

1. Стахиоза.

Стахиоза, называемая также маннеотетрозой, содержится в значительных количествах в клубнях *Stachys tuberosa* и в манне ясеня.¹

Кристаллизуется в таблицах состава $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_{21} + 4\text{H}_2\text{O}$, кристаллизационная вода теряется при нагревании до 115—120°; легко растворима в воде (в 0,75 ч. воды при 13°), обладает сладким вкусом; $[\alpha]_{\text{D}} = +148,9^\circ$. Не восстанавливает фелингову жидкость, не показывает альдегидных реакций. При действии инвертина, мальтазы, лактазы расщепляется на *d*-фруктозу и маннинотриозу; 3-процентная серная кислота производит полный гидролиз с образованием 2 мол. *d*-галактозы, 1 мол. *d*-глюкозы и 1 мол. *d*-фруктозы.



Строение стахиозы пока еще не выяснено с достоверностью.

VII. ПОЛИСАХАРИДЫ ТИПА АМИЛОЗЫ И ТИПА АНГИДРОЗЫ.

К полисахаридам типа амилозы относятся так называемые „кристаллические декстрины“, полученные впервые Шардингером² и подробно изученные Прингсхеймом и его сотрудниками;³ Прингсхейм и дал им название амилоз.

Двадцать лет назад Шардингер нашел в ямах для мочки льна любопытную бактерию, названную им *Bacillus macerans*, которая превращает крахмал в кристаллические декстрины; вначале полу-

¹ Planta, Schulze, B., 23, 1692 [1890]; 24, 2705 [1891]. Schulze, B., 25, 2215 [1892]; 43, 2230 [1910]. Tanret, Bl., [3] 27, 948 [1902]; С. г., 136, 1569 [1903]. Bierry, С. г., 152, 904 [1911].

² Schardinger, Wiener Klin. Wochenblatt, 1904, № 8.

³ B., 45, 2533, [1912]; 46, 2959 [1913]; 47, 2565 [1914]; 54, 3162 [1921]; 55, 1425, 1433 и 1446 [1922]; 56, 1520 [1923].

чалось до 25% кристаллических продуктов, в настоящее время — не больше 10%, очевидно вследствие дегенерации бактерий.¹

Прингсхейм различает две группы амилоз: α и β , отличающихся во многих отношениях: α -амилозы дают, например, соединения с иодом в виде зеленых игл с металлическим блеском, а β -амилозы — в виде краснобурных кристаллов; лишь α -полиамилозы дают с иодом синее окрашивание — именно в очень концентрированных растворах, когда они начинают уже выкристаллизовываться; вращение в ряду β сильнее, и т. д.

Первичными продуктами действия упомянутых бактерий на крахмал являются три амилозы: α -гексаамилоза, α -тетраамилоза и β -гексаамилоза. Диамилоза получается при омылении ее ацетата, образующегося вследствие деполимеризации тетраамилозы при ацетилировании этой последней уксусным ангидридом в присутствии $ZnCl_2$; таким же образом триамилоза образуется из β -гексаамилозы.² В основе полимилоз α -ряда лежит, таким образом, диамилоза $(C_6H_{10}O_5)_2$, а β -ряда — триамилоза $(C_6H_{10}O_5)_3$.

Прингсхейм дает следующее сопоставление состава и свойств амилоз α - и β -ряда и их соединений с галоидами.³

| | Уд. вращение | Соед. с бромом | Соед. с иодом |
|--|----------------|--|---------------------------------------|
| α -гексаамилоза $[(C_6H_{10}O_5)_2]_3$ | $+139^\circ$ | $[(C_6H_{10}O_5)_2]_3, 2Br$ | $[(C_6H_{10}O_5)_2]_3, 2\frac{1}{4}J$ |
| α -тетраамилоза $[(C_6H_{10}O_5)_2]_2$ | $+138,6^\circ$ | $[(C_6H_{10}O_5)_2]_2, 1\frac{1}{2}Br$ | $[(C_6H_{10}O_5)_2]_2, 1\frac{1}{2}J$ |
| α -диамилоза $(C_6H_{10}O_5)_2$ | $+136,6^\circ$ | $(C_6H_{10}O_5)_2, \frac{7}{8} Br$ | $(C_6H_{10}O_5)_2, \frac{3}{4}J$ |
| β -гексаамилоза $[(C_6H_{10}O_5)_3]_2$ | $+157,9^\circ$ | $[(C_6H_{10}O_5)_3]_2, 2 Br$ | $[(C_6H_{10}O_5)_3]_2, 3J$ |
| β -триамилоза $(C_6H_{10}O_5)_3$ | $+151,8^\circ$ | $(C_6H_{10}O_5)_3, Br$ | $(C_6H_{10}O_5)_3, 1\frac{1}{2}J$ |

При сухой перегонке в вакууме полиамилозы дают левоглюкозан с таким же выходом, как и крахмал, между тем как из мальтозы он получается лишь в ничтожных количествах. Амилолитические ферменты не действуют однако на амилозы.

¹ Бактерии эти очень чувствительны; они требуют стерильной среды. В Германии их применяли во время войны для получения из картофеля ацетона, который требовался в очень больших количествах (для желатинирования пироксилина при фабрикации бездымного пороха; он служил также исходным материалом для заводского приготовления искусственного каучука, так называемого метилкаучука и хлор- и бром-ацетонов, употреблявшихся в качестве боевых газов — лакриматоров, вызывающих слезотечение), но производство принуждено было прекратиться из-за чрезвычайной чувствительности этих бактерий и их вырождения.

² Каррер подвергает сомнению существование триамилозы, считая ее ацетат идентичным с ацетатом β -гексаамилозы (Karrer, Bürklin, Helv., 5, 181 [1922]; возражение Прингсхейма — см. В., 55, 1433 [1922] и Z. ang. Ch., 35, 345 [1922]; правильность взглядов Прингсхейма доказывается также опытами Ирвина и Прингсхейма (см. ниже).

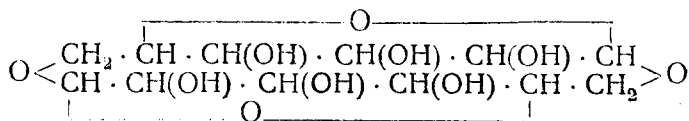
³ Pringsheim, Die Polysaccharide, 1923, стр. 167; в таблицу внесены изменения, сделанные позднее Прингсхеймом: Pringsheim, Steingroever, В., 57, 1579 [1924].

Лишь недавно Лейбович и Мехлинский¹ нашли, что полиамилозы гидролизуются при действии така-диастаза (из *Aspergillus oryzae*); все полиамилозы превращаются при этом в глюкозу, причем полиамилозы β -ряда гидролизуются быстрее. Кроме того оказалось, что ди- и тетраамилоза α -ряда расщепляются с одинаковой скоростью — степень ассоциации не влияет, повидимому, на скорость гидролиза.

Подобно крахмалу полиамилозы при метилировании сравнительно легко дают диметилдериваты, третью же метильную группу ввести не удавалось; лишь сравнительно недавно Ирвин и Прингсхейм² получили триметилдериват β -гексаамилозы $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OCH}_3)_3]_6$ в виде кристаллических листочков с т. пл. 102—105°, при гидролизе этого вещества метиловым спиртом и HCl они получили смесь α - и β -метилглюкозидов 2, 3, 6-триметилглюкозы; β -гексаамилоза построена следовательно целиком из остатков *d*-глюкозы, глюкозидоподобно соединенных между собою в положении 1,4.

Эти же исследователи³ подвергли многократному метилированию α -тетраамилозу; даже после 20-кратного повторения операции им удалось ввести метильные группы лишь в 10 гидроксильных (из 12); одиннадцатую метильную группу они ввели последовательным действием SO_2Cl_2 и NaOCH_3 — получается гендекаметилат α -тетраамилозы. При гидролизе продукта метилирования образуется смесь 2, 3, 6-триметилглюкозы и 2, 6-диметилглюкозы (в соотношении 3 : 1).

Каррер⁴ приписывает диамилозе следующую структурную формулу (в формуле Каррера в остатках глюкозы бутиленоксидные мостики, мы же приводим формулу с амиленоксидными мостиками):



Согласно этой формуле диамилоза является 1,6-(1,5)-глюкозидо-1,6-(1,5)-глюкозидом; формула во всяком случае нуждается в проверке методом метилирования. Тетраамилозу и гексаамилозу α -ряда Прингсхейм рассматривает как продукты полимеризации диамилозы, а β -гексаамилозу — триамилозы.

При экспериментальной проверке молекулярных весов полиамилоз оказалось,⁵ что молекулярный вес ацетата α -гексаамилозы нормальный в уксуснокислом растворе и втрое меньше (т. е. соответствует мол. весу ацетата диамилозы) в фенольном растворе; мол. вес ацетата α -тетраамилозы и в фенольном и в уксуснокислом растворах соответствует ацетату диамилозы; с другой стороны, ацетат диамилозы совсем не вызывает депрессии в бензольном растворе (раствор коллоидален). В ряду β -полиамилоз ацетаты три и гексаамилоз показывают в уксусной кислоте и феноле молекуляр-

¹ B., 59, 2738 [1928].

² Irvine, Pringsheim, Macdonald, Soc., 125, 942 [1924].

³ Irvine, Pringsheim, Skinner, B. 62, 2372 [1929].

⁴ Helv., 4, 170, 679 [1921].

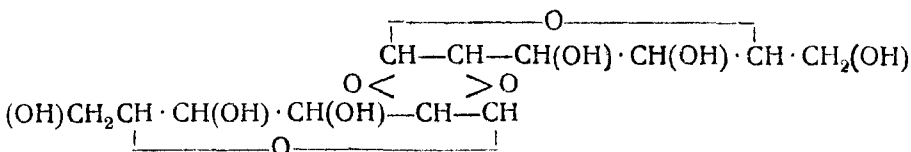
⁵ Pringsheim, Meyersohn, B., 60 1790 [1927].

Она представляет собой гигроскопический аморфный порошок с $[\alpha]_D^{24} = +168^\circ$.

Изотриамилоза тоже аморфна; $[\alpha]_D^{24} = +173^\circ$.

Из полисахаридов типа ангидрозы мы упомянем полиглюкозаны, полученные Пиктэ полимеризацией глюкозана (см. стр. 124).

Диглюкозан $(C_6H_{10}O_5)_2$ выделяется из горячей ледяной уксусной кислоты в микроскопических кристаллах; т. пл. (с разложением) 160° ; очень легко растворим в воде, обладает сладким вкусом; $[\alpha]_D = +54,5^\circ$. С бензоилхлоридом в пиридиновом растворе дает кристаллический тетрабензоат $C_{40}H_{36}O_{14}$ с т. пл. $128-129^\circ$. Пиктэ приписывает диглюкозану строение 1,2-(1,5)-глюкозидо-1,2-(1,5)-глюкозида¹ (мы заменяем бутиленоксидные мостики формулы Пиктэ амиленоксидными):



Тетраглюкозан $(C_6H_{10}O_5)_4 + 2H_2O$ образуется при нагревании глюкозана при обыкновенном давлении до 135° , а также и глюкозы до 180° . Аморфный безвкусный порошок, похож на декстрин, но не окрашивается иодом; $[\alpha]_D = +82,76^\circ$. Дает кристаллический октабензоат с т. пл. $109-110^\circ$.

Оба полимера не реагируют с фенилгидразином и лишь медленно восстанавливают фелингову жидкость.

Дилевоглюкозан $(C_6H_{10}O_5)_2$ получается полимеризацией левоглюкозана под уменьшенным давлением (15 мм) при 140° . Белый аморфный порошок со слабым сладким вкусом, т. пл. 135° , легко растворим в воде, уксусной кислоте и пиридине; $[\alpha]_D = +28,2^\circ$. Пиктэ рассматривает дилевоглюкозан как ангидрид изомальтозы, которая образуется из него при гидролизе кислотами.

Тетралевоглюкозан $(C_6H_{10}O_5)_4$ образуется при нагревании левоглюкозана при обыкновенном давлении. Белый аморфный безвкусный порошок, легко растворимый в воде; $[\alpha]_D = +111,9^\circ$.

Гексалевоглюкозан $(C_6H_{10}O_5)_6$ получается при нагревании левоглюкозана под давлением, например в запаянной трубке с индифферентной жидкостью (бензолом), до 140° , причем давление равно 4,6 ат. Белый аморфный порошок, легко растворимый в воде, $[\alpha]_D = +91,4^\circ$. Если применять большее давление, нагревать например левоглюкозан в запаянной трубке с эфиром до 140° (давление, равное 13,3 ат), то образуется окталевоглюкозан $(C_6H_{10}O_5)_8$ — аморфный белый порошок; $[\alpha]_D = +72,8^\circ$.

Три последние полимера плавятся неясно при $195-200^\circ$; по своим свойствам они приближаются к декстринам, но не окрашиваются иодом.

¹ Если принять такую структурную форму для диглюкозана, то его правильнее было бы отнести к полисахаридам типа амил зы. Но так как полиглюкозаны получают полимеризацией ангидридов глюкозы, то мы относим их пока (до выяснения строения) к полисахаридам типа ангидрозы.

НЕСАХАРОПОДОБНЫЕ ПОЛИОЗЫ ИЛИ ПОЛИ- САХАРИДЫ ВТОРОГО ПОРЯДКА

1. ОБЩИЕ СВОЙСТВА И РЕАКЦИИ.

Относящиеся сюда высшие полиозы широко распространены в растительном и животном мире и имеют громадное физиологическое значение, так как, с одной стороны, они являются резервными и питательными веществами (крахмал, гемицеллюлозы, инулин, гликоген и т. д.), с другой стороны, они образуют твердый остов растений (стенки растительных клеток состоят главным образом из целлюлозы) и служат твердыми покровами тела насекомых, ракообразных и т. п. (хитин). Не менее важны они и для культурной жизни человечества—достаточно вспомнить, что из целлюлозы состоят хлопчатобумажные и льняные ткани, писчая бумага, искусственный шелк и т. д.; целлюлоза служит исходным материалом для приготовления пироксилина, бездымного пороха, целлюлоида и других полезных продуктов.

Неудивительно поэтому, что вещества эти издавна привлекали к себе внимание химиков, но успешному изучению их препятствовали многие обстоятельства, среди которых одним из главных являются их физические и химические свойства: в отличие от только что рассмотренных нами сахароподобных полисахаридов, высшие полиозы аморфны и большею частью нерастворимы в воде и других нейтральных жидкостях; некоторые растворяются с образованием коллоидальных растворов, претерпевая при этом нередко более или менее глубокие химические изменения (частичный гидролиз, упрощение молекулы); при нагревании высшие полиозы разлагаются, не плавясь; о перегонке даже в высоком вакууме не может быть и речи.

Ввиду таких свойств высшие полиозы с трудом поддаются очистке и индивидуализированию, что усугубляется еще тем обстоятельством, что они встречаются в природе в сложных смесях как с посторонними, так и со сродными, близкими им веществами; уже одна полная очистка их от неорганических веществ (зола) представляет громадные затруднения.

Некоторые из высших полиоз (целлюлоза, крахмал) оказались микрокристаллическими при исследовании их монохроматическими рентгеновскими лучами (подробнее об этом см. ниже). Хотя этот факт имеет несомненно высокий теоретический интерес и бросает свет на молекулярное строение соответствующих полиоз, но все же во всех других физико-химических отношениях они ведут себя как вещества аморфные и дают лишь коллоидальные растворы.

Одно из наиболее рано изученных свойств высших полиоз—это общая всем им способность осахариваться, т. е. гидролизываться с образованием моносахаридов; гидролиз производится как кислотами, так и специфическими энзимами. Конечным продуктом гидролиза является большею частью *d*-глюкоза, реже *d*-фруктоза, *d*-манноза, *d*-галактоза, *l*-арабиноза, *l*-ксилоза, фукоза и др. Иногда удается изолировать в качестве промежуточных продуктов сахароподобные полисахариды; сюда относятся: гексатриоза Линга, мальтоза, процеллоза, целлобиоза и др.

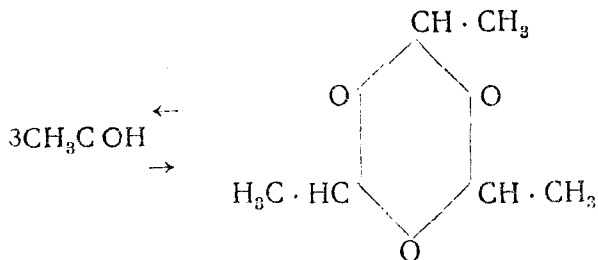
Результаты гидролиза чрезвычайно важны для суждения о строении высших полиоз; они указывают во-первых, из остатков каких моноз построена сложная молекула данной высшей полиозы, во-вторых, они указывают на самый характер взаимной связи этих моноз—по аналогии с гидролизом сахароподобных полисахаридов и здесь приходится принять глюкозидоподобное соединение остатков моноз между собою, причем в этом соединении участвуют очевидно все карбонильные группы моноз, так как высшие полиозы не показывают пристутствия активных альдегидных или кетонных групп—они не восстанавливают фелингову жидкость, не реагируют с гидразинами и т. д. Большая часть гидроксильных групп моноз сохраняется в сложных молекулах полиоз; ацелирование, нитрование и другие реакции указывают на присутствие $3(\text{OH})$ в $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$ (эмпирическая формула высших полиоз, состоящих из одних гексоз, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$).

Молекулярный вес высших полиоз невозможно определить по обычным физико-химическим методам, ввиду коллоидальности растворов и трудности очистки от последних следов неорганических примесей (зола). До самого последнего времени считали, что молекулярный вес высших полиоз очень велик, оценивали его часто выше 100 000. В новейшее же время взгляды некоторых руководящих химиков на этот вопрос меняются коренным образом; допускают, что высшие полиозы состоят из сравнительно несложных элементарных молекул (на что указывают результаты рентгеноскопических исследований), соединяющихся в большие комплексы путем ассоциации, полимеризации или конденсации. Чтобы в дальнейшем не было недоразумений с этими терминами, остановимся несколько на этих понятиях и поясним, что под ними в сущности подразумевается.

Конденсацией называется соединение нескольких молекул в одну путем спаивания, удлинения углеродных цепей. Например при альдольной конденсации формальдегида CH_2O получается (*dl*)-фруктоза или α -акроза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Конденсация—процесс необратимый, и поэтому едва ли можно допустить принцип конденсации в образовании сложных молекул полиоз, которые, вообще говоря, легко гидролизуются.

Полимеризацией называется такое соединение нескольких молекул, при котором не происходит спаивания нескольких углеродных цепей в одну, но все же получается вещество с большим молекулярным весом и с другими физическими и химическими свойствами; соединение осуществляется за счет обычного сродства, большею частью посредством кислородных мостиков.

Полимеризация—процесс обратимый, обратный процесс называется деполимеризацией. Классическим примером полимеризации может служить образование паральдегида из ацетальдегида при действии на него капли крепкой серной кислоты и деполимеризация паральдегида при нагревании с разбавленной серной кислотой:



Превращения, совершающиеся при этих процессах, мы можем выражать нашими обычными структурными формулами.

Ассоциация, наоборот, не связана со структурными изменениями и осуществляется не за счет того сродства, которое мы в наших структурных формулах изображаем черточками, а за счет побочного или остаточного сродства, которое проявляется нередко у атомов, групп атомов и целых молекул после насыщения обычного, главного сродства.

К ассоциации склоны целые классы органических соединений: карбоновые кислоты (например плотность паров уксусной кислоты вблизи ее точка кипения соответствует удвоенной молекуле), их соли, эфиры, спирты, альдегиды, оксиальдегиды и оксикетоны, нитрилы и так далее.

Ассоциированные вещества обладают в общем такими же химическими свойствами, как первоначальные неассоциированные, разница только в молекулярном весе и в физических свойствах. Процесс, обратный ассоциации — диссоциация — происходит, вообще говоря, довольно легко и степень ассоциации находится поэтому в сильной зависимости от внешних условий, — от температуры, концентрации растворов, давления и т. п., поэтому в случае веществ, склонных к ассоциации, определение молекулярного веса теряет свое обычное значение, он будет колебаться в широких пределах—в зависимости от внешних условий будут получаться различные результаты, не имеющие притом прямого отношения к величине молекулярного веса элементарной молекулы, лежащей в основе исследуемого вещества.

Применяя эти рассуждения к высшим полиозам, возможно допустить, что элементарные молекулы их могут быть очень простыми, даже $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, но что они ассоциированы в большие комплексы с кажущимся высоким молекулярным весом, который может колебаться в зависимости от внешних условий, при которых производится его определение. Гесс например принимает за элементарную молекулу целлюлозы ангидрид глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, Каррер—ангидрид целлобиозы или $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$, или $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2$, Ирвин—ангидротрисахарид $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$, или $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_3$, и т. д.

Заметим, что склонность элементарных молекул высших полиоз к ассоциации удовлетворительно объясняет коллоидальные свойства их растворов; элементарные молекулы ассоциируются в растворах в громоздкие агрегаты с настолько малою степенью дисперсности, что переступается граница, отделяющая истинные растворы от коллоидальных, и мы имеем перед собою типичные коллоидальные растворы, несмотря на микрокристалличность твердых полиоз.

Большую услугу в деле изучения строения элементарных молекул высших полиоз оказал метод метиллирования, о чем подробнее будет сказано ниже.

II. КРАХМАЛ.

Крахмал является конечным продуктом ассимиляции CO_2 растениями в зернах хлорофилла, поэтому все зеленые растения содержат крахмал, служащий обычным резервным веществом растений и главным питательным материалом человека и травоядных животных.

Все мучнистые вещества (мука, рис, пшено и т. п.) и овощи (картофель) наряду с небольшим количеством белков содержат известное количество крахмала, процентное содержание которого и определяет главным образом их питательную ценность.

Крахмал отлагается преимущественно в зернах и клубнях растений.

Клубни картофеля содержат от 16 до 22% крахмала; ¹ зернышки крахмала плавают в клеточном соке (см. рис. 5, представляющий срез клубня под микроскопом).

Зернышки картофельного крахмала показывают организованную структуру (см. рис. 6), они образованы как бы из налегающих друг на друга эксцентрических слоев; размер зерен—от 0,05 до 0,1 мм. Каждое зерно представляет собой вероятно сферокристалл—шарообразное скопление тончайших иголок, разветвляющихся подобно дереву из центра наружу; кажущееся слоистое строение зависит от различной плотности и неодинакового содержания воды в отдельных зонах. ² Кристаллическое строение обнаруживается при рассматривании зерен в поляризационном, микроскопе—получается черный крест, указывающий на двоякопреломляющее вещество.

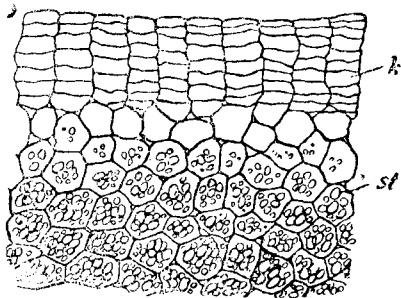


Рис. 5.

¹ Примерный средний состав клубней картофеля: крахмал—18,5%, сахаристых веществ и декстрина—1,5%, азотистых веществ—2%, целлюлозы и пентозанов—0,8%, жиров—0,2%, золы—1%, воды 76%.

² Это—толкование А. Мейера; по более старым взглядам Негели крахмальное зерно окружено снаружи оболочкою из целлюлозы и растет от центра, благодаря образованию новых слоев.

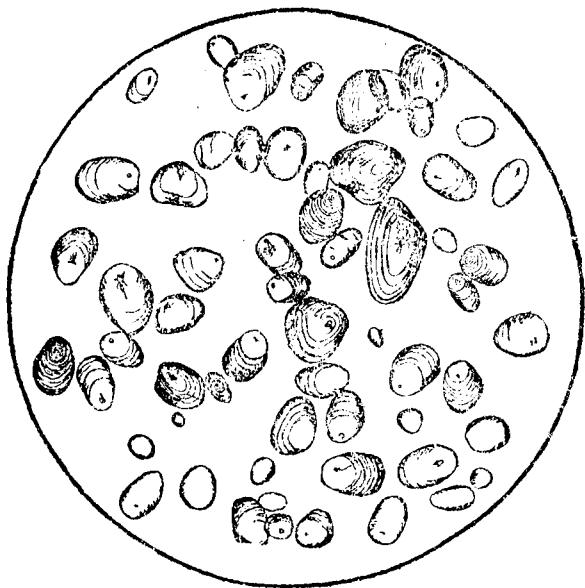


Рис. 6.

жашую в растворе белковые, сахаристые и минеральные вещества клубней, сливают. Для лучшей очистки крахмал снова взбалтывают с водой, дают отстояться, сливают воду и т. д. От большей части приставшей к нему воды крахмал освобождают центрифугированием, затем окончательно высушивают в сушильных камерах; продажный крахмал содержит обычно до 20% воды.

Зерновые хлеба содержат больший процент крахмала, чем картофель: пшеница, например, около 70%, но заводское получение из них крахмала сложнее, так как наряду с крахмалом в них содержится значительное количество белковых и других веществ, по большей части нерастворимых в воде. Отделение совершается или с помощью брожения, причем

клейковина разрушается или переходит в раствор, крахмал же

Заводское получение картофельного крахмала весьма просто и сводится к чисто-механическим операциям. Вымытые клубни растирают механическими терками, разрушающими стенки клеток и освобождающими зерна крахмала; полученную кашу (мязгу) промывают и протирают на специальных ситах, причем зерна крахмала проходят сквозь сито (крахмальное молоко), а волокна клетчатки задерживаются им. Крахмальное молоко отстаивают в чанах, крахмал садится на дно, а воду, содержащую

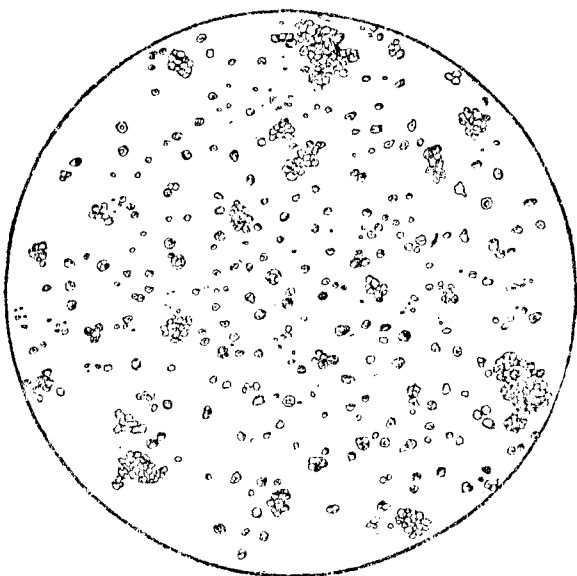


Рис. 7.

остается неизменным, или чисто-механическим путем (промывание мязки, центрофугирование и т. д.).

Зерна пшеничного крахмала (рис. 7) гораздо мельче зерен картофельного и достигают всего 0,002—0,008 мм; они—круглой формы.

На рис. 8 изображены зерна рисового крахмала, диаметром от 0,003 до 0,007 мм, имеющие острые грани и похожие по внешнему виду на кристаллы. В значительных количествах крахмал добывается также из маиса, ¹ маниоки, саго, аррорута и т. д.

При исследовании крахмала рентгеновскими лучами, по способу Дебай и Шерера, Герцогом и Янке, ² он оказался микрокристаллическим. Упомянутый способ исследования состоит в том, что бросают пучок монохроматических рентгеновских лучей перпендикулярно к палочке, сформированной из исследуемого кристаллического порошка; отраженные лучи лежат на конических поверхностях, осью которых служит падающий луч, и дают интерференционные полосы на светочувствительной пленке, расположенной цилиндрически вокруг палочки. Из угла отклонения полученных полос можно, зная размеры аппарата, вычислить кристаллическую систему и параметры элементарного параллелепипеда. В случае аморфных веществ интерференционные полосы не получаются, а наблюдается лишь туманное поле. Различные сорта крахмала (рисового, маисового, пшеничного) дали одинаковые результаты—микрокристаллы оказались ромбической системы с отношением осей, равным 0,7252:1:0,5509.



Рис. 8.

Подобное же исследование было произведено Спенслером, ³ который пришел к выводу, что в основе крахмала лежит элементарный параллелепипед квадратной системы с ребрами: $a = b = 5,94 \cdot 10^{-8}$ см и $c = 5,05 \cdot 10^{-8}$ см; объем его $= 1,78 \cdot 10^{-24}$ см³, что соответствует, при плотности крахмала $= 1,5$, группе $C_6H_{10}O_5$. Зерна крахмала построены из концентрических слоев таких элементарных параллелепипедов.

Характерная и чувствительная реакция на крахмал—синее окрашивание с раствором иода в растворе KJ (в отсутствии иодистоводородной кислоты или ее солей окрашивание не наблюдается); окрашивание получается как с твердым крахмалом, так и с крахмальным клейстером. Причина появления яркой синей окраски точно не выяснена; до последнего времени преобладал взгляд на получающееся синее вещество, как на твердый раствор иода в крахмале, но новейшие работы Бергманна ⁴ говорят за образование непрочных соединений, стоящих на границе адсорбционных явлений, причем активную роль играет кислород О-мостиков, присутствующих в молекуле крахмала.

В теплой воде крахмальные зерна вспучиваются, лопаются и образуется густая клейкая жидкость, так называемый крахмальный

¹ В САСИИ 94% всей продукции крахмала получают из манса и лишь 4% из картофеля.

² Herzog, Jancke, B., 53, 2162 [1920].

³ Spensler, C., 1924, I, 1658.

⁴ Bergmann, B., 57, 754 (1924). Bergmann, Ludewig, ibid., 961.

клейстер. Для каждого сорта крахмала существует своя температура клейстеризации, для картофельного она например—72°, для пшеничного—62°, рисового—72°, маисового—68° и т. д. При долгом стоянии клейстер свертывается—ретроградация клейстера; при действии некоторых энзим, например амилокоагулазы, этот процесс происходит очень быстро.

При нагревании клейстера под давлением в 2—3 ат получается раствор, сильно вращающий вправо $[\alpha]_D = +203^\circ$.

Как выяснилось в настоящее время, клейстеризация крахмала—процесс весьма сложный, в нем участвуют обе главные составные части крахмальных зерен—амилопектин и амилоза.¹ Амилопектин—это оболочки зерен, а амилоза—их внутреннее содержимое.² Крахмальный клейстер представляет собой раствор амилозы, сам по себе не обладающий вязкостью и клейкостью, загущенный нерастворимым слизистым амилопектином; ретроградация клейстера происходит вследствие выделения зернышек амилозы; амилопектин играет роль защитного коллоида по отношению к амилозе.

К другим выводам приходит Гесс,³ исследовавший отношение зерен картофельного крахмала к горячей воде. По его наблюдениям при механическом перемешивании с теплою водою (55°) в течение 55 часов растворяется 69% крахмала, причем остаток содержит 0,209% P_2O_5 (в исходном материале 0,18%); при новой обработке (при 80°) остаток отчасти растворяется (31,8%), так что в общем растворяется 80% крахмала. После первой обработки зерна крахмала показывают под микроскопом первоначальное строение, но делаются меньше—вода при 55° растворяет лишь наружные слои; после второй обработки (при 80°) структура зерен оказывается уже нарушенной. Гесс выводит заключение, что амилопектин содержится не в оболочках зерен, а внутри их. При этих опытах Гесс наблюдал, что часть крахмала, перешедшего в раствор, подвергается гидролитическому расщеплению, но восстанавливающие вещества могут быть удалены из водных вытяжек дробным осаждением спиртом. Не восстанавливающие фракции имеют свойства, соответствующие амилозе.

Относительные количества амилозы и амилопектина в зернах крахмала до сих пор не определены еще вполне точно ввиду большого сходства их физических и химических свойств и вытекающей отсюда трудности их количественного разделения.

¹ Нужно заметить, что в разное время принимали различные составные части зерен крахмала и давали им различные названия: гранулоза, фариноза, α -и β -амилозы, крахмальная целлюлоза и т. д.

² Кроме амилопектина и амилозы, из которых целиком состоят зерна крахмала картофельного и из аррорута, в некоторых сортах крахмала содержатся еще углеводы характера гемицеллюлоз, что недавно показал Шрейвер (Shryver, Biochem. J., 17, 493 и 497 [1923], изолировавший гемицеллюлозу из зерен ячменного, пшеничного и ржаного крахмала. См. также Ling, Nanji, Soc., 127, 652 [1925]).

Лерман (Lehrman, Am. Soc. 51, 2185 (1929) обращает внимание на содержание в некоторых сортах крахмала жирных кислот (пальмитиновой, олеиновой, линолевой). В продуктах гидролиза глицерин отсутствует, так что кислоты содержатся не в виде жиров, а связаны с углеводами.

³ Hess, Friese, Smith, B. 61, 1975 [1928]; 62, 1619 [1929].

Макен и Ру¹ оценивали количество амилопектина в зернах крахмала в 15—20%, Гатин-Груцевская²—в 40—45%, Самец³—до 83%, Линг⁴—в 33%.

При своих опытах Гатин-Груцевская действовала на крахмальный клейстер раствором углекислых щелочей (первый способ) или однопроцентным раствором едких щелочей на крахмальные зерна (второй способ); в обоих случаях амилоза переходит в раствор, амилопектин остается в осадке.

Линг кроме этих химических методов применил еще физические и биохимические методы. Физические основаны на том, что большая часть амилозы растворима в воде, амилопектин же нерастворим. Линг вымораживал крахмальный клейстер в ледяном шкафу смесью соли и снега в течение 12 час., причем крахмал осаждался в виде волокнистой массы, похожей на хлопок; затем он нагревал до температуры, лежащей немного ниже температуры клейстеризации; амилоза переходит в раствор, который отделяют от нерастворившегося амилопектина центрофугированием и несколько раз промывают амилопектин теплой водою (60°), пока у промывных вод не прекратится синее окрашивание с иодом. Амилозу осаждают из раствора спиртом.

Биохимический способ Линга состоит в действии на клейстер при 50° осажденным диастазом ячменя, обезвоженным крепким спиртом и высушенным, причем амилоза уже через 12 час. целиком превращается в мальтозу, амилопектин же остается нетронутым; мальтозу удаляют затем диализом, амилопектин осаждают спиртом.

В своей новой работе Линг и Нэнджи⁵ подтверждают свои прежние данные: они несколько видоизменили свой биохимический способ определения амилопектина: после превращения амилозы в мальтозу они определяют ее количество по восстановительной способности; умножая процентное содержание мальтозы на 0,947, они получали процентное содержание амилозы, а процентное содержание амилопектина вычисляли как разность между 100 и процентным содержанием амилозы. Работая таким образом, они получили следующие результаты.

| Сорт крахмала | Процентное содержание амилозы | Процентное содержание амилопектина |
|------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| Аррорут | 65,8 | 34,2 |
| Картофельный | 67,2 | 32,8 |
| Пшеничный | 66,3 | 33,7 |
| Ячменный | 68,2 | 31,8 |
| Рисовый | 66,2 | 33,8 |

Для крахмала из ячменя, пшеницы и риса цифры этой таблицы не вполне точны вследствие того, что в этих сортах крахмала кроме амилозы и амилопектина содержится еще гемицеллюлоза (от 8 до 12%).

¹ Maquenne, Roux, Ann. de chim. et de phys., [8], 9, 176 [1906].

² Gatin-Gruzewska, C. r., 146, 540 [1908].

³ Samec, Hoefft, Kolloidchem. Beihefte, 5, 141 [1913].

⁴ Ling, Nanji, Soc., 123, 2666 [1923], 127, 629 [1925].

⁵ Ling, Nanji, Soc., 127, 629 [1925].

По наблюдениям Линга и Нэнджи амилоза содержится в зернах крахмала в двух видах: 25% ее—в сферокристаллах внутри зерен, а остальное количество—в коллоидальной форме, равномерно диспергированной в слоях амилопектина, причем может быть играют роль и адсорбционные явления. Кристаллическая амилоза легко экстрагируется водой и разбавленными щелочами, коллоидальная же растворяется лишь с трудом; но и та и другая превращаются в мальтозу при действии диастазом ячменя на крахмальный клейстер при 50° (амилопектин превращается при этом в α -гексаамилозу).

Амилопектин отличается от амилозы по своему составу содержанием фосфорной кислоты, он оказался фосфорнокислым эфиром углеводного комплекса (эритроамилозы), с которым фосфорная кислота связана прочно и не удаляется ни диализом ни действием кислот или щелочей на холоду; она отщепляется постепенно при продолжительном кипячении или при нагревании с водой под давлением до 138°, причем получается гомогенный, не опалесцирующий раствор эритроамилозы, не содержащей фосфора.¹ Такие растворы уже не обладают вязкостью, характерною для растворов амилопектина, от которого зависит вязкость крахмального клейстера.

Самцу² удалось ввести фосфорную кислоту обратно в эритроамилозу, причем получилось вещество, сходное с амилопектином, но отличающееся от него большим содержанием фосфорной кислоты³. Керб⁴ уже несколько раньше получил тоже весьма устойчивые фосфорнокислые эфиры растворимого крахмала.

Таким образом в крахмале мы имеем смесь по крайней мере двух веществ, в громадном же большинстве химических исследований крахмала, производившихся до самого последнего времени, факт этот не учитывался и с крахмалом оперировали, как с веществом однородным, поэтому нередко получались неясные результаты, часто противоречившие друг другу у различных авторов. Химия крахмала несомненно нуждается поэтому в ревизии, в проверке и проведении многих реакций с изолированными амилопектином и амилозой, а не

¹ Уже давно было известно, что зола крахмала состоит главным образом из фосфатов и кремнезема. Самец (Kolloidchemische Beihefte, 6, 23 [1914]) показал, что амилопектин содержит фосфорную кислоту, а амилоза не содержит ее. Норзтроп и Нельсон (Northrop, Nelson, Am. Soc., 38, 472 [1916]) изолировали из крахмала вещество, являющееся фосфорнокислым эфиром углеводного комплекса, содержащее 5,30% фосфора.

² Samec, Anka Mayer C. r., 173, 321 [1921].

³ Замечательно, что в некоторых природных веществах серная кислота играет такую же роль, как фосфорная кислота в амилопектине. Например желоза, полисахарид агар-агара, является сернокислым эфиром, дающим реакцию на ион серной кислоты лишь после кипячения с кислотами, т. е. после гидролиза; с отщеплением серной кислоты меняются и физические свойства желозы, подобно тому как у амилопектина после его превращения в эритроамилозу—исчезает вязкость раствора и т. д.; ст. Neuberg, Ohle, Biochem. Z., 125, 311 [1921]; Samec, Isajewic C. r., 173, 1474 [1921]. Весьма возможно, что эфиры кремнекислоты также играют роль в построении органического вещества растений, в том числе и крахмала; при гидролизе рисового, пшеничного и ячменного крахмала наблюдается выделение нерастворимой кремнекислоты (Ling, Nanji loc. cit.), между тем как этого не происходит в случае крахмала из картофеля и аррорута.

⁴ Kerb, Biochem. Z., 100, 8 [1919].

с их природными смесями; в дальнейшем мы отметим особо те немногие случаи, когда сложная природа крахмала уже принята во внимание. Выяснено например, что характерное синее окрашивание крахмала с иодом и КJ зависит от присутствия амилозы, так как амилопектин дает лишь гораздо более слабую окраску, притом другого оттенка (краснобурную).

А. ГИДРОЛИЗ КРАХМАЛА.

Уже было отмечено выше, что конечным продуктом гидролитического расщепления крахмала кислотами является *d*-глюкоза, при действии же диастаза гидролиз останавливается на образовании мальтозы. При диастатическом гидролизе крахмала не сразу, однако, получаются дисахариды; упрощение комплексной молекулы крахмала, состоящей из ассоциированных (или полимеризованных) элементарных молекул, идет постепенно, проходит через ряд промежуточных ступеней, образующих целую цепь промежуточных продуктов; на одном конце цепи находится крахмал, на другом — мальтоза, промежуточные же звенья — растворимый крахмал и декстрины. Диастаз, как уже было упомянуто на стр. 125, содержит по крайней мере две энзимы: одну — растворяющую крахмал, и другую — гидролизующую его в ряд постепенно упрощающихся декстринов и в мальтозу.

Первая ступень этой длинной лестницы — растворимый крахмал — является уже измененным крахмалом, вероятно с меньшей степенью ассоциации (или полимеризации), чем исходный продукт. Превращение обыкновенного крахмала в растворимый выполнимо и чисто-химическим путем, притом различными способами. Например, обыкновенный крахмал превращается в растворимый при действии холодных разбавленных кислот в течение нескольких дней,¹ также при нагревании предварительно обработанного кислотами и высушенного крахмала² или при нагревании крахмала с глицерином до 190°.³ Последний способ (Зулковского) повидимому самый лучший для получения растворимого крахмала, не показывающего альдегидных реакций. Однако, по мнению Самеца,⁴ растворимый крахмал вообще не представляет собой однородного вещества и не может быть рассматриваем как химический индивидуум.

Декстрины, получающиеся в качестве промежуточных продуктов при диастатическом гидролизе крахмала, не кристаллизуются и не представляют поэтому никакой гарантии однородности и чистоты.

Обычно различают четыре рода декстринов:

1. Амилодекстрины, ближе других стоящие к крахмалу, дающие с иодом и КJ синее окрашивание, растворимые в 25-процентном спирте, но осаждающиеся 40-процентным спиртом; $[\alpha]_D =$ от $+190^\circ$ до $+196^\circ$. Белоснежные порошки.

2. Эритродекстрины дают с иодом краснобурое окрашивание, растворяются в 55-процентном спирте и осаждаются 65-процент-

¹ Lintner, J. prakt. Chem., 34, 378 [1886].

² Wolff, Fernbach, C. r., 140, 1403 [1905].

³ Zulkowsky, B., 13, 139 [1880].

⁴ Samec, Jencic, Kolloidchem. Beihefte, 7, 137 [1915].

ным спиртом; $[\alpha]_D = +194^\circ$. Из горячего спиртового раствора выделяются в сферокристаллах.

3. Ахроодекстрины не окрашиваются иодом, растворимы в 70-процентном спирте; $[\alpha]_D = +192^\circ$. Сферокристаллы из горячего спиртового раствора.

4. Мальтодекстрины не окрашиваются иодом и не осаждаются спиртом; $[\alpha]_D = \text{от } +181^\circ \text{ до } +183^\circ$. Аморфный порошок.

Все декстрины легко растворимы в воде.

Бильц¹ определил молекулярный вес этих декстринов косвенным путем, измеряя вязкость их растворов, и получил следующие результаты: молекулярный вес амилодекстрина около 10 000, эритродекстрина—6 200—7 000, ахроодекстрина—3 700.

Самец² исследовал диастатический гидролиз крахмала с коллоидально-химической точки зрения. Он определял молекулярный вес (или степень дисперсности) по осмотическому способу, применяя коллоидионные мембраны, проницаемые для декстринов с молекулярным весом ниже 2 000; в диализате определял молекулярный вес криоскопически; исследовал вращение плоскости поляризации света, окраску с иодом, восстановительную способность.

По его наблюдениям молекула крахмала распадается под влиянием ферментов на две неравные части, из которых одна стоит еще очень близко к крахмалу, другая же, диализирующаяся, обладает сравнительно малым молекулярным весом ($< 2\,000$), хотя и дает в начале действия диастаза чисто-синюю окраску с иодом. Коллоидальные остатки показывают постепенно уменьшающийся молекулярный вес от 106 000 после 3 мин. до 9 160 после 4 час. По мнению Самца, строение крахмала и декстринов еще очень сходно, так как оптические свойства этих веществ мало отличаются друг от друга. Самец оценивает молекулярный вес амилопектина в 130 000—140 000, а амилозы—в 80 000.

С современной точки зрения нельзя однако придавать всем этим определениям молекулярных весов абсолютного значения, какое мы привыкли вкладывать в понятие молекулярного веса молекул с определенным строением. Найденный тем или иным путем молекулярный вес крахмала или декстринов говорит нам только о степени ассоциации (или полимеризации), при данных внешних условиях, элементарных молекул, лежащих в основе этих веществ; мы видим, как постепенно упрощаются громадные комплексные молекулы крахмала по мере их диссоциации (или деполимеризации). Превращение обыкновенного крахмала в растворимый—вероятно чисто-диссоциационный процесс, дальнейшее же образование декстринов связано уже вероятно с гидролизом, с освобождением альдегидных групп, так как декстрины уже обладают восстановительными свойствами, которые усиливаются по мере продолжающегося диастатического действия: амилодекстрин показывает восстановительную способность (по отношению к фелинговой жидкости), равную примерно 0,6—2% от восстановительной способности мальтозы, эритродекстрин—1—3%, ахроодекстрин—10%, мальтодекстрин—26—43%.

¹ Biltz, B., 46, 1532 [1913].

² Samec, Kolloidchem. Beihefte, 10, 289 [1919].

При дальнейшем действии диастаза декстрины превращаются в мальтозу, а при гидролизе кислотами — в *d*-глюкозу.

Линг¹ и Прингсхейм² изучали диастатический гидролиз обеих составных частей крахмала в отдельности.

Линг действовал на клейстер из амилопектина свежее осажденным диастазом, не обезвоженным спиртом и не высушенным, и получил вещество, названное им полимеризованной $\alpha\beta$ -гексаамилозой, или просто $\alpha\beta$ -гексаамилозой — в отличие от полимеризованной α -гексаамилозы, как он называет амилозу (внутреннее содержимое зерен крахмала); $\alpha\beta$ -гексаамилоза не содержит фосфорной кислоты, не восстанавливает фелингову жидкость; $[\alpha]_D = +193^\circ$; при действии диастаза дает при известных условиях гексатриозу (см. выше, стр. 135). Ввиду отсутствия восстановительных свойств Линг рассматривает это вещество не как декстрин, а как продукт деполимеризации амилопектина с одновременным удалением фосфорной кислоты. В принятой нами схеме постепенного упрощения комплексной молекулы крахмала $\alpha\beta$ -гексаамилозу Линга следует поместить на одну ступень с растворимым крахмалом, тоже не обладающим активными альдегидными группами.

По опытам Прингсхейма амилоза легко количественно превращается амилозой диастаза в мальтозу; амилопектин осахаривается амилозой до 65%, после чего остается предельный декстрин (Grenzdehtrin), который тоже может быть осахарен компонентом амилазы, находящимся в дрожжах. Таким образом по Прингсхейму крахмал целиком расщепляется в мальтозу при действии энзим, давая выход мальтозы, равный 100% теоретического. Если это действительно так, то уже не остается места для изомальтозы Линтнера и Линга (см. выше, стр. 127).

Прингсхейм идентифицировал затем вышеупомянутый предельный декстрин с ангидротрисахаридом тригексозаном ($C_6H_{10}O_5$)₃, который был им получен также и другими путями: нагреванием амилопектина с глицерином до 200—210° и омылением ацетата тригексозана, образующегося при ацетилировании амилопектина уксусным ангидридом в присутствии H_2SO_4 .³ Тригексозан кристаллизуется в иглах; $[\alpha]_D =$ от $+165,2^\circ$ до $+167,5^\circ$; не восстанавливает фелингову жидкость, с иодом дает красное окрашивание.

При аналогичной обработке (т. е. при нагревании с глицерином, или при ацетилировании и т. д.) амилоза дает ангидродисахарид дигексозан ($C_6H_{10}O_5$)₂, тоже показывающий склонность кристаллизоваться в иглах; $[\alpha]_D =$ от $+154^\circ$ до $+155^\circ$.⁴

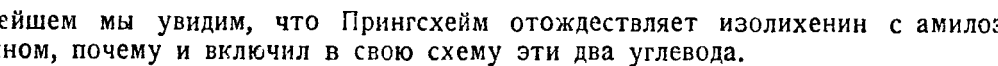
О превращении тригексозана в амилотриозу и дигексозана в амиллобиозу при действии холодной концентрированной соляной кислоты

¹ Ling, Nanji., loc cit.

² Pringsheim, B., 57, 1581 [1924].

³ Pringsheim, Wolfsohn, B., 57, 887 [1924].

⁴ Кнут Сьобе́рг (Knut Sjöberg, B., 57, 1251 [1924]) исследовал предельные декстрины, получаемые при действии нединализированного раствора амилазы (из непорощенных зерен ячменя) на амилозу и амилопектин; по его наблюдениям из амилозы образуется наряду с мальтозой вещество, сходное с дигексозаном, а из амилопектина — сходное с тригексозаном Прингсхейма; оба вещества не получены однако в кристаллах.

ение с *B. macerans*

В новейшей работе Пиктэ и Фогель ¹ получили при нагревании картофельного крахмала с глицерином до 220° в течение 3 часов изотригексозан ($C_6H_{10}O_5$)₃, изомерный с тригексозаном; при гидролизе слабой соляной кислотой он превращается в глюкозу, а при действии щавелевой кислоты (а также диастаза) — в изомальтозу (декстринозу ²) и глюкозу. В концентрированных водных растворах изотригексозан ассоциируется в коллоидальное вещество, не идентичное ни с амилозой, ни с амилопектином, ни с гликогеном. По мнению Пиктэ, в молекуле изотригексозана имеются остатки γ-глюкозы, так как он менее устойчив, чем гексозаны. Первичным продуктом дезагрегации крахмала является изотригексозан, который переходит затем в тригексозан, что связано с превращением остатков γ-глюкозы в нормальную форму ее.

Линк ³ изолировал из ростков маиса декстрин, идентичный, по-видимому, с тригексозаном Пиктэ. Он приводит следующее сопоставление свойств обоих веществ и их ацетатов, включив в таблицу, для сравнения, также тригексозан Гесса и Михеля, ⁴ полученный ими из целлюлозы.

| | Декстрин Линка | Тригексозан Пиктэ | Тригексозан Гесса |
|----------------------------------|----------------------|----------------------------------|---------------------|
| внешний вид . . | аморфный порошок | тоже | тоже |
| т. пл. | разлаг. 220—230° | разлаг. 230—232° | разлаг. 184—189° |
| уд. вращение . . | + 136,6° | + 162,2° | + 90,5° |
| мол. вес в водн. р. (теор. 486) | 510—639 | 503 | 445 |
| восстановит. способность . . . | отсутствует | тоже | тоже |
| Н о н а а ц е т а т ы: | | | |
| внешний вид . . | аморфн. | аморфн. | кристалл. |
| т. пл. | 152—153° | 153—154° | 123—126° |
| уд. вращение . . | + 125,9° (в хлороф.) | + 125,8°—126,1° (в лед. укс. к.) | + 86,6° (в хлороф.) |
| мол. вес в л. укс. к (теор. 864) | 790—980 | 871 | 834 |

О расщеплении крахмала при действии бактерий *B. macerans* с образованием кристаллических декстринов (полиамилоз Прингс-

¹ Pictet, Vogel, *Helv.*, 12, 700 [1929].

² Пиктэ удалось получить декстринозу в кристаллах состава $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$; фенилозасон ее имеет т. пл. 167°. Пиктэ отождествляет ее с изомальтозой Линтнера и Дюля.

³ Link *Am. Soc.*, 51, 2516 [1929].

⁴ Hess, Michel, *A.*, 456, 69.

хейма) было уже упомянуто выше (147). Добавим только, что Прингсхейм рассматривает полиамилозы α -ряда как продукты расщепления амилозы, а β -ряда—как продукты расщепления амилопектина.

Прингсхейм и Лейбович¹ показали, что крахмал (а также амилоза и амилопектин, взятые в отдельности) превращаются в глюкозу при комбинированном действии амилазы сока панкреатической железы (α -амилазы) и амилазы солода (β -амилазы); так же действует и „биолоза“—препарат фирмы Калле и К⁰, предназначенный для удаления ткацкой шлихты с суровых тканей; по мнению Прингсхейма—это диастаз бактерий *B. mesentericus vulgaris* или *B. subtilis*. Биолоза действует в слабо-щелочных растворах и очень стойка к действию высокой температуры, она быстро растворяет крахмал даже при 90—95°; на мальтозу она не действует, но превращает крахмал в глюкозу при низкой температуре (37°), при высокой же—в трисахарид $C_{18}H_{32}O_{16}$, представляющий собою белый, расплывающийся на воздухе порошок; он обладает активной альдегидной группой и индетичен, по мнению Прингсхейма, с гексатриозой Линга и Нэнджи (см. выше, стр. 135).

Декстрины образуются из крахмала не только при действии энзим, но и при действии кислот, даже при простом нагревании крахмала до 180—200°. Более дешевый темный декстрин готовят технически именно последним способом; белый же декстрин получают при нагревании крахмала, предварительно обработанного HCl или HNO₃, до 110°. Декстрины применяются в технике для различных целей: в качестве клея вместо более дорогого гумми-арабика, для заготовки печатных красок в ситцепечатании, для аппретуры тканей и т. д. При печении хлеба тоже происходит превращение крахмала муки в растворимый крахмал и декстрины, растворимые в воде и усваиваемые организмом гораздо легче, чем сам крахмал. При глажении крахмального белья крахмал под влиянием высокой температуры нагретого утюга отчасти превращается в декстрин, покрывающий белье блестящим твердым слоем. Эти технические декстрины представляют трудно делимую и почти еще не изученную смесь различных веществ, обладающих характером растворимого крахмала и декстринов.

Класон и Сьоберг² подвергли исследованию сферокристаллический декстрин, образующийся при продолжительном действии на крахмал разбавленной соляной кислоты при обыкновенной температуре (старые опыты Нэгели в 1874 г. и Броуна и Морриса в 1887 г.). Они действовали на крахмал 11% соляной кислотой в течение 3 месяцев; они отмечают следующее характерное свойство полученного декстрина: он затвердевает, подобно гипсу, при лежании на воздухе, если он был выделен из водного раствора осаждением метиловым спиртом; уд. вращение его $+195,6^\circ$ соответствует эритродекстрину; подобно этому последнему он дает красно-бурое окрашивание с иодом; он содержит 0,017% P_2O_5 ; молекулярный вес, определенный криоскопически, оказался в среднем 2125. Декстрин

¹ B., 59, 991 [1926].

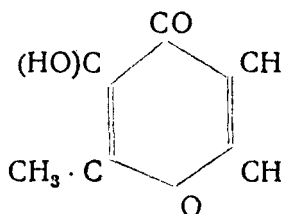
² Klason, Sjöberg, B., 59, 40, [1926].

этот гидролизуется диализированною амилазою солода несколько легче, чем растворимый крахмал, но процесс значительно замедляется, когда образуется 75% теоретического количества мальтозы. Исследование остатка от действия амилазы указывает на его сходство с дигексозаном Прингсхейма, являющимся продуктом расщепления амилозы; Класон и Сьоберг выводят отсюда заключение, что исследуемый декстрин обязан своим происхождением амилозе, а не амилопектину; они называют его „амилозо-октадекстрином“ и приписывают ему формулу $(C_{12}H_{20}C_{10})_8 \cdot H_2O$. При гидролизе 5-процентным раствором серной кислоты он дает теоретическое количество глюкозы.

Нужно еще заметить, что декстриноподобные вещества образуются также при реверсивном действии минеральных кислот на *d*-глюкозу. Первый успешный опыт такого рода был произведен больше 40 лет назад Мускулюсом, ¹ который получил при действии концентрированной H_2SO_4 на глюкозу продукт состава $C_6H_{10}O_5$, похожий на декстрины; он слабо восстанавливал фелингову жидкость, не изменялся при действии дрожжей, гидролизовался слабыми кислотами с образованием глюкозы. Подобные же результаты получили Гримо и Лефевр, ² выпаривая в вакууме раствор глюкозы в разбавленной соляной кислоте. Э. Фишер при действии концентрированной соляной кислоты на глюкозу в течение 15 час. при 10—15° получил изомальтозу и декстриноподобные продукты (см. выше, стр. 118).

В. РАЗЛИЧНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КРАХМАЛА.

При сухой перегонке в вакууме (температура 200—300°, давление 10—13 мм) крахмал дает сироп, при кристаллизации которого из абс. спирта получается левоглюкозан (опыты Пиктэ, см. выше стр. 69). Если же подвергать крахмал сухой перегонке при обыкновенном давлении, то наряду с другими веществами получается мальтоль ³ или 2-метил-3-окиси-γ-пирон.



Мальтоль является природным веществом — он уже ранее был найден в растениях, например в иглах белой ели ⁴ и в коре листенницы. ⁵

¹ Muskulus, C. r., 92, 528 [1881].

² C. r., 103, 146 [1886].

³ Erdmann, Schäfer, B., 43, 2398 [1910].

⁴ Feuerstein, B., 34, 1804 [1901].

⁵ Stenhouse, A., 123, 191 [1861].

При действии на крахмал окислителей (H_2O_2 , HNO_3 , Br -вода и т. д.) одновременно идут два процесса—гидролиз и окисление продуктов гидролиза (глюкозы); азотная кислота дает например сахарную кислоту, бромная вода—глюконовую кислоту и т. д.

С щелочами крахмал дает неустойчивые продукты присоединения, осаждаемые спиртом, с колеблющимся составом, например $(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}\text{NaOH})_x$.¹

Штерн получил интересные Ва-соединения крахмала и полиамилоз, осаждением раствора крахмала в разбавленном NaOH хлористым барием. По его мнению реакция выражается следующим уравнением: $[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_4\text{NaOH}]_2 + \text{BaCl}_2 = (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_8 \cdot \text{BaO} + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.

Штерн² предполагает, что крахмал деполимеризуется при действии щелочей до октаамилозы. При взаимодействии этих Ва-соединений с различными солями (сульфатами щелочных и щелочно-земельных металлов, с хромовонатриевой солью и др.) получаются вещества, пригодные для применений в технике, например в качестве аппретов.

При ацетилировании растворимого крахмала уксусным ангидридом в присутствии серной кислоты одновременно идут два процесса—гидролиз и ацетилирование продуктов гидролиза;³ с небольшим количеством H_2SO_4 получаются ацетаты, дающие при омылении вещество, окрашивающееся иодом в синий цвет; большое количество H_2SO_4 усиливает гидролиз, и продукт омыления ацетата уже не дает характерного синего окрашивания с иодом и восстанавливает фелингову жидкость.

Бергманн⁴ получил при действии на амилозу уксусным ангидридом в присутствии пиридина при обыкновенной температуре триацетил-амилозу, с выходом в 90%, в виде хлопьев, не растворимых в воде, спирте и бензоле, но растворимых в горячем ацетоне, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, CHCl_3 и в безводной уксусной кислоте. Криоскопическое определение молекулярного веса в феноле дало результаты, соответствующие триацетату ангидрида глюкозы; при омылении его спиртовым раствором KOH на холоду получается обратно исходная амилоза (судя по вращательной способности, по окраске с иодом, по образованию мальтозы при действии диастаза и т. д.). Бергманн выводит отсюда заключение, что элементарным телом амилозы является ангидрид глюкозы.

Прингсхейм и Штейнгревер⁵ приготовили ацетат амилозы, растворимый в воде, из ацетата, нерастворимого в ней, нагреванием этого последнего с нафталином в запаянной трубке до 260—270°, а равно и 24-часовым кипячением хлороформового раствора с прибавлением 0,2% бензосульфокислоты. Растворимость в воде появляется вследствие уменьшения степени ассоциации элементарных молекул первоначального ацетата (аналогия с первичным и вторичным ацетатами целлюлозы и с их отношением к растворимости

¹ Pfeiffer, Tollens, A., 210, 285 [1881], Karrer, Helv., 4, 811 [1921].

² Stern, Z. ang. Ch. 41, 88 [1928].

³ Pregl, M. 22, 1049 [1901]. Boeseken, Berg, Kerkstjens, R., [3], 35 320 [1916].

⁴ Bergmann, Knehe, A., 452, 141.

⁵ Pringsheim, Steingroever, B., 62, 1352 [1929].

в ацетоне). При омылении спиртовыми щелочами получается амилозан с уд. вращением, соответствующим амилозе, не восстанавливающий фелингову жидкость, дающий синюю окраску с иодом и т. д. Молекулярный вес, определенный в водном растворе, оказался около 600; он повышался при повторных замораживаниях (очевидно замерзание вызывает агрегацию); молекулярный вес, определенный по способу Баргер-Раста (сравнение с раствором глюкозы), оказался соответствующим $C_{12}H_{20}O_{10}$, что соответствует превращению амилозы в дигексозан.

Гесс¹ нашел, что воздушно-сухой крахмал (18% влаги) легко ацетируется уксусным ангидридом в присутствии пиридина при обыкновенной температуре; совершенно же сухой крахмал не реагирует при этих условиях. Оказалось, что присутствие влаги вызывает набухание крахмала и ацетилирование непосредственно связано со степенью набухания. Гесс объясняет значение набухания тем, что в зернах крахмала, как и в волокнах целлюлозы, имеются оболочки из постороннего вещества, защищающие собственно крахмал от действия химических агентов. После осаждения реакционной смеси водою получается триацетат крахмала в виде белого зернистого порошка с почти количественным выходом; содержание в нем фосфорной кислоты такое же, как в исходном крахмале. При омылении ацетата получается продукт, не восстанавливающий фелингову жидкость — доказательство того, что способ ацетилирования Гесса весьма мягкий, не вызывающий разрушения молекул крахмала.

Аналогично ведут себя, по наблюдениям Гесса, амилоза и амилопектин, взятые отдельно. Ацетат амилопектина, в отличие от ацетата амилозы, нерастворим в хлороформе, ацетоне, бензоле. Бригл и Шинле² ацетилировали воздушно-сухой крахмал, подвергшийся предварительной клейстеризации и осаждению спиртом, уксусным ангидридом в присутствии пиридина при 80° и получили ацетат, растворимый в хлороформе, безводной уксусной кислоте и в $C_2H_2Cl_4$; при омылении его получается обратно мало-измененный крахмал.

Сходные результаты получил Тзуцуки³ при ацетилировании растворимого крахмала уксусным ангидридом в присутствии $ZnCl_2$, при температуре, не превышавшей 70°. С 90% выходом получался триацетат в виде белого порошка, нерастворимого в воде, растворимого в органических растворителях; уд. вращение $+170,2^\circ$ (в хлороформе). При омылении образуется продукт, в общем сходный с крахмалом, но неспособный клейстеризоваться с горячей водой (отсутствие амилопектина). Определение молекулярного веса указывает на содержание 18 остатков глюкозы.

Хеуорзс⁴ ацетилировал осажденный спиртом крахмал смесью уксусного ангидрида с уксусной кислотой в присутствии следов SO_2 и Cl_2 (катализаторы); выход 96%; $[\alpha]_D^{20} = +170^\circ$ (в хлоро-

¹ Hess, Friese, Smith, B. 61, 1975 [1928]; 62 1619 [1929].

² Brigl, Schinle, B., 62, 99 [1929].

³ Tsuzuki, C. 1929, I, 742.

⁴ Haworth, Hirst, Webb, Spc. [1928], 2681.

форме). При омылении получается растворимая в воде амилоза, дающая характерное синее окрашивание с иодом.

При продолжительном действии уксусного ангидрида, насыщенного HCl , крахмал дает ацетохлорглюкозу.¹ С ацетилбромидом в присутствии небольшого количества ледяной уксусной кислоты крахмал дает ацетоброммальтозу;² уксусный ангидрид, насыщенный HBr , ведет к образованию ацетобромглюкозы.³

Крахмал дает эфиры не только с уксусной кислотой, но и с другими кислотами, например с H_2SO_3 — при растирании крахмала на холоду с концентрированной серной кислотой с HNO_3 — при действии дымящей азотной кислоты⁴ и т. д. Нужно сказать, что сложные эфиры крахмала не характерны для него и, в противоположность эфирам целлюлозы, не имеют пока никакого практического значения.

Теоретически важны простые эфиры крахмала. При метилировании крахмала легко вступают две метильных группы, считая на $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, но введение третьей встречает большие затруднения.

При метилировании крахмала наблюдается три ступени этого процесса, что можно видеть из следующей таблички (число гидроксильных здесь принято равным 9 в $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_3$.

| | | % (CHO_3) | Отношение числа (OCH_3) к числу первоначальных (OH) | $[\alpha]_D$ в хлороформе |
|-----|----------------------------------|-------------------------|---|---------------------------|
| I | Диаметил-крахмал | 32,7 | 6:9 | + 135,7° |
| II | Метилированный крахмал | 36,3 | 7:9 | + 169,5° |
| III | Триметил-крахмал | 43,7 | 9:9 | + 216,5° |

Детил-крахмал I легко образуется при метилировании крахмала с помощью CH_3J и Ag_2O , метилированный крахмал II — при метилировании диметилсульфатом и NaOH ; все прежние попытки метилирования останавливались именно на этой второй стадии. Лишь недавно Ирвину и Макдональду⁵ удалось получить вполне метилированный продукт III — после 24-кратного метилирования диметилсульфатом в присутствии NaOH .

По опытам Хеуорза⁶ метилированный крахмал легко получается при обработке триацетата крахмала диметилсульфатом в присутствии ацетона и разбавленной щелочи — в одну операцию вводится 36% метоксилов; после 6-кратного повторения операции

¹ Skraup, Menter, Sirk, M., 26, 1420 и 1433 [1905].

² Karrer, Nägeli, Hurwitz, Wälti., Helv., 4, 678 [1921].

³ Bergmann, Beck, B., 54, 1575 [1921].

⁴ Will, Lenze, B., 31, 87 [189]. Brown, Soc. 75, 309 [1899]. Berl, C., 1908, II, 687; C., 1910, I, 2074.

⁵ Irvine, Macdonald, Soc., [1926], 1502.

⁶ Haworth, Hirst, Webb, Soc., 2681 [1928].

получается триметил-крахмал с 89% выходом в виде белого порошка с т. пл. 145°, уд. вращение $+208^\circ$ (в хлороформе). Если вести реакцию в отсутствии ацетона, то в одну операцию тоже получается продукт состава, соответствующего диметил-крахмалу, но вещество это не однородно, — при его гидролизе наряду с диметилглюкозой образуются значительные количества монометил-глюкозы; нет оснований предполагать, что отдельные гидроксилы молекулы крахмала метилируются труднее, чем остальные.

При метилировании крахмала раствором диазометана CH_3N_2 в абс. эфире получается продукт, содержащий лишь 21% (OCH_3) .¹

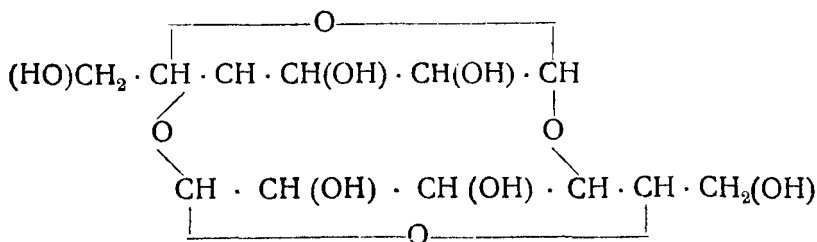
О весьма важных теоретических выводах, получающихся в результате исследования продуктов гидролиза метилированного крахмала, будет сказано дальше.

Укажем еще на любопытный простой эфир трифенилкарбинола, полученный недавно Гельферихом² при действии $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$ и пиридина на крахмал; получается аморфное вещество, содержащее 1 группу трифенилкарбинола на $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, растворимое в пиридине и CHCl_3 ; определение гидроксильных по Церевитинову указывает на присутствие в этом эфире двух свободных (OH) .

С. СТРОЕНИЕ КРАХМАЛА.

При выяснении строения крахмала приходится прежде всего обратить внимание на принципиальную неправильность принятия какой-нибудь одной структурной формулы для крахмала в целом; если даже отвлечься от содержания фосфорной кислоты в амилопектине, то все же строение его углеводного комплекса (эритроамилозы, или полимеризованной $\alpha\beta$ -гексаамилозы Линга) должно быть иное, чем у амилозы (полимеризованной α -гексаамилозы Линга). К сожалению, на это обращалось до сих пор мало внимания, и немало структурных формул предложено для крахмала вообще, без подразделения на его составные части.

Каррер³ считает крахмал за полимерный ангидрид мальтозы (мы пользуемся современной формулой мальтозы):



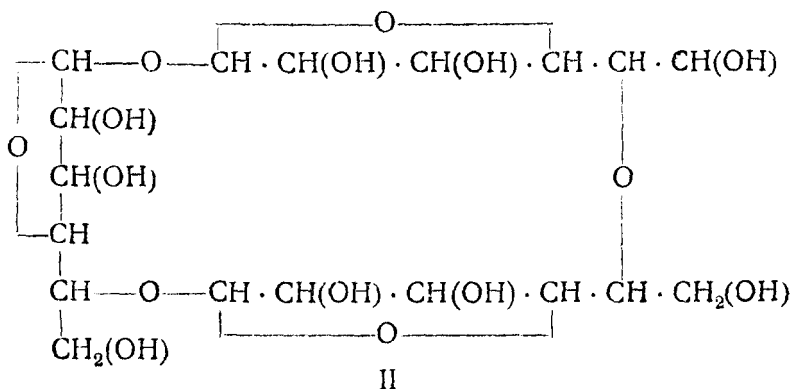
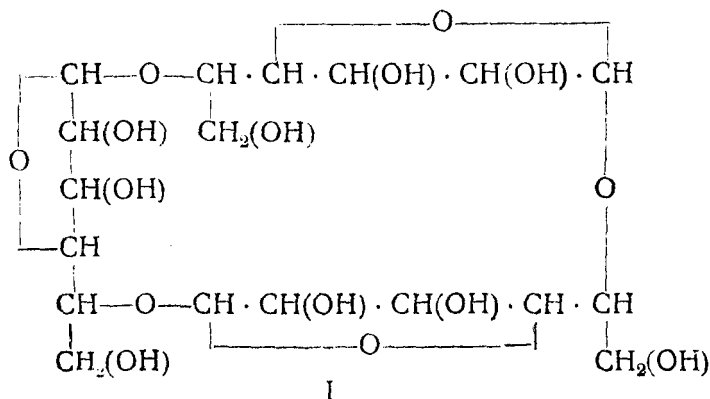
Такое толкование могло бы быть приложимо к амилозе, но не к амилопектину, если принять во внимание неоднократно цитированные нами работы Прингсхейма и Линга. Ирвин гидролизировал триметил-крахмал (см. выше) метиловым спиртом, содержащим

¹ L. Schmid, Zentner, Monatsh. Chem., 49, 111; C., 1928 II, 1761.

² Helferich, Koester, B., 57, 587 [1924].

³ Karrer, Nägeli, Helv., 4, 264 [1921]. Z. ang. Ch. 35, 85 [1922].

HCl, и получил при этом с хорошим выходом 2, 3, 6-триметил-метилглюкозид. Основываясь на этом, Ирвин предполагает, что в основе крахмала лежит ангидротрисахарид или тригексозан ($C_6H_{10}O_6$)₃, для которого он предлагает две различные структурные формулы; симметричную (I) и несимметричную (II).



Как видно из этих формул, Ирвин принимает в крахмале существование остатков γ -глюкозы. Формулы эти удовлетворительно объясняют получение 2, 3, 6-триметилглюкозы при гидролизе метилированного крахмала.

Ирвин устанавливает свою структурную формулу для крахмала в целом, без подразделения на амилозу и амилопектин. Если же принять во внимание доказанную неоднородность крахмала, а также неоднократно упоминавшиеся работы Линга (получение изомальтозы при гидролизе амилопектина) и Прингсхейма (получение тригексозана деполимеризацией амилопектина), то можно допустить, что структурная формула Ирвина может подойти к амилопектину.

Линг¹ устанавливает уже разные структурные формулы для амилозы и эритроамилозы, или $\alpha\beta$ -гексаамилозы (т. е. для амилопектина, освобожденного от фосфорной кислоты. За элементарную мо-

¹ Ling, Nanji loc. cit.

лекулу амилозы он считает α -гексаамилозу и приписывает ей строение в виде замкнутого правильного шестиугольника (рис. 9), каждой стороной которого служит остаток d -глюкозы, причем 1-й С

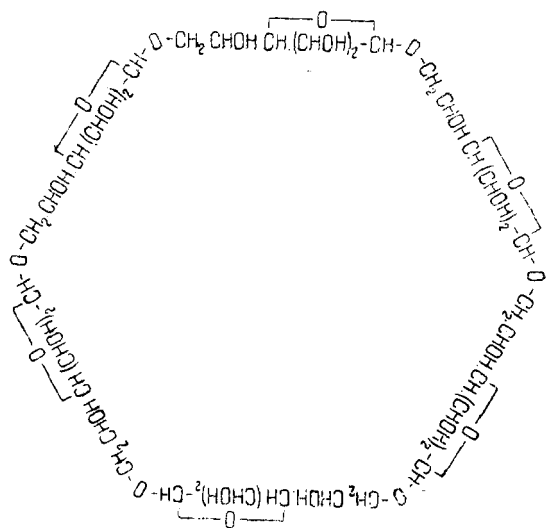


Рис. 9.

4 β -связи—как в изомальтозе (рис. 10); о сущности β -связей см. выше, стр. 135.

В этой схеме стороны шестиугольника представляют остатки d -глюкозы, пересекающие их короткие поперечные черточки—карбинольные группы, участвующие в глюкозидоподобной связи, а маленькие кружки—карбонильные группы. Пунктиром показано расщепление молекулы $\alpha\beta$ -гексаамилозы на две молекулы β -глюкозидомальтозы (гексатриозы Линга).

Линг предлагает структурные формулы также и для декстринов; ¹ для краткости мы на них не останавливаемся.

Прингсхейм, в результате своих новейших исследований над деполимеризацией амилозы и амилопектина, пришел к заключению, что элементарная молекула амилозы состоит из двух, а амилопектина—из трех глюкозидоподобно соединенных между собою остатков d -глюкозы. В основу амилозы он кладет ди-гексозан, в основу амилопектина—три-гексозан. О предлагаемых им структурных формулах для этих двух ангидросахаридов и их сомнительности—было уже упомянуто выше (см. стр. 165).

Таким образом мы видим, что вопрос о строении элементарных

одного остатка глюкозидоподобно соединен с 6-м С следующего соседнего остатка. Следует заметить, что согласно этой структурной формуле при гидролизе метилированного крахмала не может образоваться 2, 3, 6-триметилглюкоза, фактически полученная Ирвином.

В основу эритроамилозы Линг кладет тоже кольцевую молекулу из 6 остатков d -глюкозы— $\alpha\beta$ -гексаамилозу, в которой однако не все 6 глюкозидоподобных связей имеют мальтозный характер (α -связи), а лишь 2, другие же

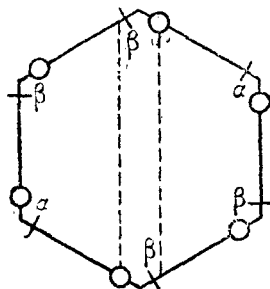


Рис. 10.

¹Ling, Nanji, Soc. 127, 636 [1925].

молекул крахмала до сих пор еще не вырешен окончательно, но, как бы то ни было, можно видеть прогресс в формулах Линга и Прингсхейма в том отношении, что они дают выражение разнице в строении амилозы и амилопектина, с чем неизбежно должны считаться и все будущие исследователи строения крахмала.

Совершенно иначе рассматривает строение крахмала К. Мейер,¹ который принимает для крахмала такое же строение, как и для целлюлозы (см. ниже, в главе о строении целлюлозы). Мельчайшие кристаллические частицы крахмала (кристаллиты, мицеллы) состоят из очень длинных цепей, образуемых остатками глюкозы, соединенными друг с другом главным сродством, кислородными мостиками (как в полисахаридах первого порядка); отдельные цепи соединены в мицеллы ассоциационными (мицеллярными) силами. Количественное образование мальтозы из крахмала Мейер объясняет тем, что в цепях крахмала, как и в цепях целлюлозы, глюкозидные мостики тожеждественны между собою лишь через один (т. е. через 2 остатка глюкозы); два соседних отличаются своим положением по отношению к поверхности мицеллярных образований, так как остатки глюкозы расположены в цепях по диагональной оси (поворот на 180°). В мицеллах целлюлозы цепи вытянуты в линию, а в мицеллах крахмала они зигзагообразны, благодаря этому вода может проникать между цепями и вызывать набухание крахмала; целлюлоза же слабо набухает в чистой воде, так как в ее мицеллах цепи плотно прилегают друг к другу. Крахмал и его производные ни при каких условиях не дают рентгенограмм, характерных для волокон целлюлозы,—этого не удастся достигнуть ни прядением нити, ни растяжением, ни давлением; все это указывает на то, что мицеллы крахмала лишены способности ориентироваться параллельно друг к другу. Пространственная решетка крахмала разрушается гораздо легче, чем у целлюлозы, и уже не регенерируется. Из этого факта Мейер выводит заключение, что цепи у крахмала короче, чем у целлюлозы, и расположены не в виде длинных пучков, а как-то иначе.

Подтверждение своих взглядов Мейер видит еще в молекулярном весе триацетата Тзуцуки (см. выше) и в кинетике расщепления крахмала слабой серной кислотой: оказалось, что гидролиз крахмала протекает, как обычное расщепление глюкозидов и дисахаридов. Далее Мейер, применяя правила Гудсона, доказывает на основании вращательной способности крахмала, что в состав его входят лишь остатки α -глюкозы. Вращательная способность крахмала не может быть точно определена в водных растворах по причине их опалесценции, притом она меняется—сначала увеличивается, затем уменьшается (первое явление связано с медленным диспергированием и сольватацией, второе—с гидролизом); Мейер наблюдал наибольшее уд. вращение $+212^\circ$, вычисленное же по правилам Гудсона $= +230^\circ$. Затем он применил в качестве растворителя формид, с которым пшеничный и рисовый крахмалы дают прозрачные растворы. Оказалось, что различные сорта крахмала дают различные вращения, но, после очистки их от веществ с более низким

¹ К. Meyer, Hopff, Mark. B., 62, 1103 [1929].

молекулярным весом и от других примесей, вращательная способность их приближается к $+220^\circ$ (вычисленная величина $= +226^\circ$).

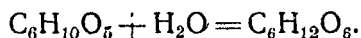
В конце концов, мы должны все же признать, что загадка строения крахмала остается не вполне разрешенной при современном уровне наших знаний. Причина этого лежит, главным образом, в коллоидальных свойствах крахмала и его производных, а также в чрезвычайной чувствительности его к различным энзиматическим и химическим воздействиям; уже при сравнительно незначительных изменениях в природе энзимы, или в характере химического воздействия получают другие продукты упрощения, превращения или разложения молекул крахмала. Работы Линга и Нэнджи дают примеры того, как влияет различная предварительная обработка диастаза (осаждение спиртом, обезвоживание абс. спиртом, нагревание и т. д.) на ход и результаты гидролиза крахмала; о различном действии α - и β -амилаз—см. работы Куна,¹ Прингсхейма и др. Такая чувствительность к малейшим изменениям энзим зависит вероятно, от того, что при воздействии их на субстрат сначала образуются непрочные промежуточные соединения (энзима + субстрат), которые распадаются затем на энзиму и продукты расщепления молекул субстрата; при изменениях в природе одной и той же энзимы промежуточные комплексы эти будут уже другие, и распад их может давать различные продукты.

При воздействии на крахмал химических агентов одновременно совершается целый ряд процессов (диссоциация, гидролиз, перемещение кислородных мостиков и др.), комбинации которых могут давать совершенно различные результаты.

Расходящиеся нередко выводы различных исследователей в значительной степени зависят, вероятно, именно от указанных причин, а также и от того, что до самого последнего времени с крахмалом оперировали, как с химическим индивидуумом, что, как мы видим, принципиально неправильно; опыты, поставленные с целью разрешения вопросов о строении, должны производиться не с крахмалом, а с изолированными составными частями его в отдельности.

Д. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРАХМАЛА.

Предложено весьма много способов для количественного определения крахмала;² почти все они основаны на количественном превращении его в *d*-глюкозу при нагревании с разбавленными кислотами (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , винной кислотой и т. д.) и определении количества образовавшейся глюкозы, причем 100 ч. глюкозы соответствуют 90 ч. крахмала:



¹ Kuhn, В., 57 1965 [1924].

² Существует обширная литература относительно способов количественного определения крахмала; мы не можем подробно остановиться на этом вопросе, передаем лишь самую сущность важнейших методов, отсылая интересующихся например к книге: Abderhalden, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. VI. S. 4 [1912].

Весьма затрудняет количественное определение крахмала присутствие других углеводов, всегда сопутствующих ему в растительных продуктах—при гидролизе их тоже получают моносахариды, обладающие восстановительными свойствами, что влияет на полученные результаты в сторону увеличения кажущегося количества крахмала. По Линтнеру устраняют ошибку, происходящую от отсутствия пентозанов, тем, что определяют их количество в исследуемом крахмалистом веществе по флороглюциновому способу Толленса (стр. 41) и вычитают из найденного кажущегося количества крахмала (арабиноза и ксилоза обладают такой же восстановительной способностью, как глюкоза). По другому способу Линтнера определяют крахмал поляриметрически: переводят его в раствор, действуя на него холодной соляной кислотой, осаждают белковые вещества фосфорновольфрамовой кислотой и определяют в фильтрате вращение; количество крахмала вычисляют, основываясь на том, что чистый крахмал после такой обработки показывает уд. вращение в среднем равное $+203^\circ$.

По Баумерту и Боде переводят мелкоизмельченный крахмал в раствор нагреванием с водой под давлением и осаждают его затем спиртом в присутствии небольшого количества NaOH; выделившийся крахмал промывают, сушат и взвешивают. Этот способ прямого определения основан на нерастворимости крахмала в разбавленном спирте (60%); он ценен в том отношении, что позволяет количественно определять крахмал в присутствии белковых веществ и гликогена, который, в отличие от крахмала растворим в спирте.

III. ГЛИКОГЕН.

Гликоген, ¹ крахмал печени, играет в животном организме такую же роль резервного вещества, как крахмал (и инулин) в растениях. Он был открыт Клодом Бернаром в печени (1857 г.); кроме того, он найден в различных тканях всех позвоночных, а также в различных органах многих беспозвоночных—раков, моллюсков и др.; в печени лягушек—до 20% гликогена. По Пфлюгеру можно обогатить гликогеном печень собаки (до $\frac{2}{3}$ от веса печени), если заставить ее сначала голодать, затем обильно кормить сахаром. Гликоген найден также в растениях, в различных грибах (например в шампиньонах), в дрожжах ² (до 32%).

Для получения гликогена измельченную печень извлекают водой, прибавляют к фильтрату смесь 10-процентного раствора KJ, 60-процентного раствора КОН и 96-процентного спирта; осадок гликогена отфильтровывают, промывают указанной смесью и очищают повторным растворением в воде, осаждением спиртом, нагреванием с раствором КОН и т. д. Или же кипятят печень с раствором КОН, осаждают гликоген спиртом и очищают его повторным растворением и осаждением. Можно также получать гликоген из мясного экстракта

¹ Подробнее о гликогене (более старые литературные данные) см. в книге E. Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Auflage [1904], стр. 216—217 и 227—238.

² О получении гликогена из сухих дрожжей—см. Ling, Nanji, Paton, C., 1925, II, 2170.

(однопроцентного). Чистый гликоген представляет собой белый аморфный порошок, оказавшийся некристаллическим также и при рентгеноскопическом исследовании. Растворяется в воде без образования клейстера и дает коллоидальный опалесцирующий раствор, осаждаемый уже ничтожными количествами солей; $[\alpha]_D = +196^\circ$. Дает с иодом красно-бурое окрашивание, сходное с окрашиванием амилопектина. Не восстанавливает фелингову жидкость.

Замечательна прочность гликогена по отношению к щелочам, чем и пользуются при его очистке (см. выше); на него не действует даже концентрированный раствор КОН. Подобно крахмалу дает непрочное соединение с NaOH состава $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH$.¹

При действии кислот гликоген количественно превращается в *d*-глюкозу. Гидролиз происходит также под влиянием амилолитических энзим (диастаза, птиалина, панкреатина и др.) с образованием декстринов и мальтозы; специфическая гидролизующая энзима гликогеназа содержится в различных животных органах, особенно в печени. *Bacillus macerans* превращает гликоген в те же кристаллические декстрины, которые получаются из крахмала,² причем преобладает количественно β -гексаамилоза—в отличие от крахмала, дающего в большем количестве полиамилозы α -ряда; гликоген сходен в этом отношении с амилопектином.

Ферментативное и бактериальное расщепление гликогена указывает следовательно на несомненную близость его к крахмалу, именно к амилопектину. Эта близость находит выражение также и в химических свойствах и превращениях гликогена. При действии ацетилбромид гликоген дает, например, подобно крахмалу, ацетоброммальтозу;³ при нагревании с глицерином до 190° образуется тригексозан, при действии холодной концентрированной соляной кислоты—амилотриоза⁴ и т. д.

При метилировании гликоген ведет себя так же, как крахмал: легко вступают две метильных группы, третью же группу удастся ввести лишь с трудом.

Хеуорзс, Хирст и Уэбб⁵ получили после пятикратного метилирования гликогена 90% триметил-гликогена, вполне сходного, по их наблюдениям, с триметил-крахмалом; при гидролизе его они получили 2, 3, 6-триметилглюкозу. По их мнению, крахмал и гликоген химически идентичны и отличаются друг от друга лишь в коллоидно-химическом смысле. В вопросе о строении гликогена замечается такое же различие взглядов, как и в случае крахмала (см. выше). Некоторые данные говорят за простую элементарную молекулу $C_6H_{10}O_5$, другие же указывают на более сложную структуру гликогена. Разрешение этого вопроса находится в непосредственной связи с окончательным выяснением в ближайшем будущем строения крахмала (амилопектина). На простую элементарную молекулу $C_6H_{10}O_5$ указывают например следующие факты: 1) молекулярный

¹ Karrer, *Helv.*, 4, 944 [1921].

² Pringsheim, *Lichtentsein*, B., 49, 364 [1916].

³ Karrer, *Helv.*, 4, 994 [1921].

⁴ Pringsheim, B., 57, 1581 [1924].

⁵ Haworth, Hirst, Webb, *Soc.* [1929], 2479.

вес гликогена, ¹ определенный криоскопически в жидком NH_3 , оказался соответствующим ангидриду глюкозы, причем вещество, остающееся после испарения NH_3 , было тождественно с исходным гликогеном (судя по вращательной способности и растворимости); 2) Гесс и Штан ² определяли молекулярный вес ацетата гликогена криоскопически в уксусной кислоте (в вакууме); при концентрации от 0,1% до 0,6% молекулярный вес оказался лежащим между триацетатом гексозана (288) и гексаацетатом ангидрида дисахарида (576). Гесс делает отсюда вывод, что элементарным телом гликогена является ангидрид глюкозы. Другие исследования указывают однако на более сложные элементарные молекулы гликогена. Так например Прингсхейм и Виль ³ изучали деполимеризацию триацетата гликогена, происходящую при нагревании его в кипящем нафталине в присутствии небольшого количества (0,2%) бензолсульфокислоты. В результате получился дезагрегированный гликоген (гликогезан), близкий по свойствам к исходному материалу (одинаковое уд. вращение, такая же окраска с иодом), но молекулярный вес его (криоскопическое определение в водном растворе) соответствует трисахариду. Сходство с гликогеном простирается и на биохимические свойства—при действии амилазы панкреатической железы он расщепляется с образованием мильтозы; в присутствии комплемента дрожжей расщепление почти количественное. Кинетика ферментативного распада гликогена и гликогезана одинакова, что подтверждает их одинаковое строение. ⁴ Из всего этого Прингсхейм делает вывод, что в основе гликогена, как и амилопектина, лежит ангидротрисахарид тригексозан. Герцог и Рейх ⁵ определяли молекулярный вес гликогена криоскопически в расплавленном резорцине; растворы эти, в отличие от водных, не опалесцируют, вполне прозрачны и оптически пусты—не показывают явления Тиндалля; оказалось, что молекулярный вес гликогена соответствует ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$); гликоген, регенерированный из раствора, оказался вполне идентичным с исходным.

IV. ИНУЛИН.

Подобно крахмалу инулин служит резервным веществом некоторых растений, но не имеет такого широкого, всеобщего распространения в растительном мире, как крахмал. Он скопляется в корнях и клубнях (до 12%) георгинов, нарциссов, гиацинтов, клубероз, цикория. Так как он, в отличие от крахмала, легко растворяется в теплой воде (в холодной он трудно растворим—в 10 000 ч. воды при 15°), то его извлекают из растительного материала горячею водою, вымораживают фильтрат и перекристаллизовывают из теплой воды (температура не выше 70°).

Инулин представляет собой белый гигроскопический порошок, состоящий из мелких двоякопреломляющих кристаллов; кристал-

¹ L. Schmid, Ludwig, Pietsch, Monatsh. Chem., 49, 118. C., 1928, II, 1200.

² Hess, Stahn, A., 455, 114.

³ Pringsheim, Will, B., 61, 2011 [1927].

⁴ По мнению Бернера (Bernier, B., 63, 2760 [1930] гликогезан Прингсхейма—нечистый, загрязненный препарат гликогена.

⁵ Herzog, Reich, B., 62, 495 [1929].

личность инулина подтвердилась и при его рентгеноскопическом исследовании. Растворы его коллоидальны; вращает влево, $[\alpha]_D =$ от -33° до -40° ; обладает слабым сладким вкусом; не окрашивается иодом; не восстанавливает фелингову жидкость.

Инулин гидролизруется разбавленными кислотами легче, чем крахмал, и дает при этом одну *d*-фруктозу. ¹ Диастаз, инвертин, эмульсин не действуют на инулин; специфическая расщепляющая энзима инулаза находится в топинамбуре, во многих плесневых грибах, в моллюсках и т. д. По наблюдениям Вольфа, ² при ферментативном расщеплении инулина в качестве промежуточных продуктов образуются инулиды, не обладающие восстанавливающими свойствами: они занимают здесь место декстринов. Так как инулазы пока еще не найдены в пищеварительном тракте человека, но инулин все же усваивается человеческим организмом, то вероятно гидролиз его производится HCl желудочного сока. Делались опыты замены крахмала инулином при питании больных сахарной болезнью; может быть лучшее усваивание инулина организмом диабетиков зависит от того, что в инулине *d*-фруктоза находится в γ -форме.

Заметим, что инулин почти всегда сопровождается в растениях группой сходных с ним веществ—явление, не наблюдающееся в случае крахмала; сюда относятся: псевдоинулин, инуленин, левулин, гелиантенин, синистрин, иризин и др. Вещества эти еще мало исследованы; все они дают при гидролизе *d*-фруктозу, от инулина отличаются большей растворимостью и меньшим удельным вращением. ³ Вольф и Геслин рассматривают эти вещества как инулиды, т. е. продукты деполимеризации инулина под влиянием растительных энзим; параллельно с уменьшением величины комплексной молекулы увеличивается растворимость и падает вращательная способность.

При ацетилировании инулина уксусным ангидридом в присутствии пиридина получается кристаллический триацетат, ⁴ определение молекулярного веса показало, что молекула этого ацетата состоит из 9 остатков фруктозы; при омылении его получается исходный инулин, идентифицированный по физическим и химическим свойствам и по рентгеноскопической диаграмме. ⁵ Такие же результаты получил Каррер, ⁶ определивший молекулярный вес диметил-и триметил-инулина.

Триацетат с вдвое меньшим молекулярным весом получается при ацетилировании инулина смесью уксусного ангидрида и ледяной уксусной кислоты. ⁷ При омылении этого ацетата алкоголем Na получается соединение ангидротрифруктозы с едким натром состава $(C_6H_{10}O_5)_3 \cdot NaOH$. Прингсхейм выводит отсюда заключение,

¹ Некоторые исследователи указывают однако на присутствие небольшого количества *d*-глюкозы; об этом см. ниже.

² Wolf, Geslin, C. r., 165, 651; 166, 428 [1918].

³ Tanret, Bl., [3], 9, 200, 227, 625 [1893]; C. r., 116, 514; 117, 50 [1893].

⁴ Pringsheim, Aronowsky, B., 54, 1281 [1921]. Pringsheim, Lassmann, B., 55, 1409 [1922].

⁵ Разница замечается однако в отношении к энзимам; природный инулин расщепляется ферментами, содержащимися в *Penicillium glaucum*, а продукт омыления ацетата не расщепляется.

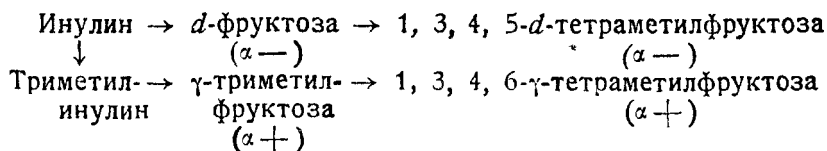
⁶ Helv., 4, 249 [1921].

⁷ Pringsheim, Aronowsky, B., 55, 1414 [1922].

что элементарной молекулой инулина является ангидротрифруктоза; твердый инулин, его коллоидальные растворы и вышеупомянутый триацетат с 9 остатками фруктозы являются продуктами ассоциации этой элементарной молекулы.

Другие исследователи получали однако ацетаты инулина с другим молекулярным весом. Так например Бергманн, ¹ при ацетилировании инулина уксусным ангидридом в пиридиновом растворе при 20°, получил микрокристаллический ацетат, молекулярный вес которого, определенный криоскопически, оказался соответствующим гексаацетату ангидродисахарида $C_{12}H_{20}O_{10}$. Бергманн делает отсюда вывод, что инулин является ассоциированным ангидридом дифруктозы. По наблюдениям Гесса ² чрезвычайно большую роль при криоскопическом определении мол. веса в ледяной уксусной кислоте играет ее чистота; даже повторное вымораживание не очищает ее в достаточной степени, и нужна еще тщательная дробная перегонка с дефлегматором Хана; с обычной же чистой уксусной кислотой получаются в группе высших полисахаридов ошибочное (преуменьшенные) результаты. Применяя тщательно очищенную уксусную кислоту, Гесс получил для триацетата инулина мол. вес 1200, соответствующий четырем группам $C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3$, тогда как более ранние опыты того же Гесса с обычной чистой уксусной кислотой давали мол. вес, соответствующий ацетату ангидрида фруктозы. Этот факт заставляет относиться с большой осторожностью к данным других исследователей относительно мол. весов высших углеводов и их производных, определенных криоскопически в ледяной уксусной кислоте.

Ирвин кладет в основу инулина молекулу три-ангидро- γ -фруктозы, основываясь на том факте, что при гидролизе триметилинулина получается правовращающая γ -триметилфруктоза. ³ При гидролизе самого инулина образуется, как известно, обычная левовращающая d -фруктоза (лучший способ приготовления чистой d -фруктозы) — неустойчивое бутиленоксидное кольцо γ -фруктозы в момент выделения ее в свободном состоянии сейчас же изомеризуется в более устойчивое амиленоксидное. Следующая схема поясняет это:



Хеурзс и Лирнер ⁴ доказали, что триметилфруктоза, получаемая при гидролизе метилированного инулина, имеет строение 3, 4, 6-триметилфруктозы (2, 5), соответственно формуле (I). Это выясняется из того, что при ее окислении азотной кислотой сначала получается монокарбоновая кислота (II), при дальнейшем же окислении ($KMnO_4$) — кристаллический лактон (III) и затем (HNO_3) l -диметокси-янтарная кислота (IV). Таким образом в состав инулина

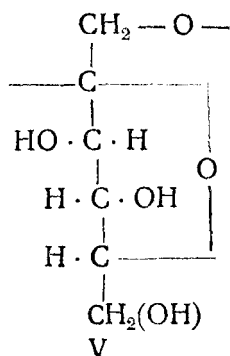
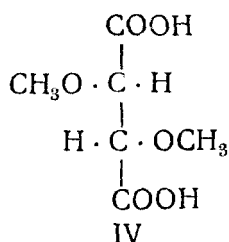
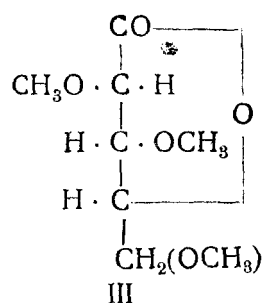
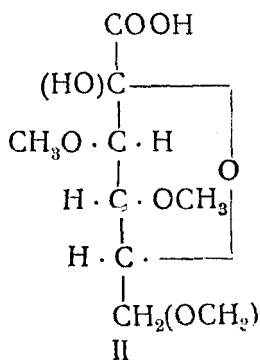
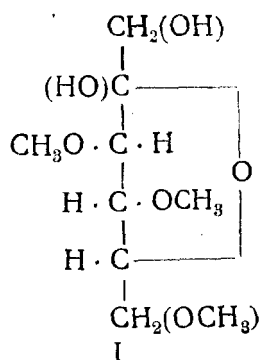
¹ Bergmann, Knehe, A. 443, 302.

² Hess, B., 63, 518, [1930].

³ Soc. 117, 1474 [1920]; 121, 1060, [1922]; 123, 898 [1923].

⁴ Haworth, Learner, Soc. 619, [1928].

входит остаток γ -фруктозы (V). Ирвин принимает, что молекула инулина построена по меньшей мере из 6 таких остатков.



Прингсхейм ¹ исследовал деполимеризацию инулина, происходящую при нагревании его ацетата в бомбе с тетралином (под давлением); он омылял продукт деполимеризации и криоскопически определял молекулярный вес продуктов дезагрегации (инуланов). Оказалось, что молекулярный вес уменьшается при этом скачками: коэффициент x в формуле $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x$ последовательно = 4, 3 и 2; удельное вращение при этом, однако, не изменяется, что указывает на сохранение в неприкосновенности основной молекулы инулина — изменяются, очевидно, лишь молекулярные валентности, не влияющие на центры асимметрии. К энзиматическому расщеплению инулазами инулан и продукты его дезагрегации относятся одинаково.

Далее Прингсхейм нашел, что такой же инулан $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2$ может быть получен кипячением ацетилированного инулина в хлороформовом растворе в присутствии бензолсульфокислоты.

Прингсхейм и Донаван ² нашли, что инулин растворим в расплавленном ацетамиде и мол. вес его в таком растворе соответствует $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2$. Он осаждается из этого раствора спиртом и показывает такое же уд. вращение, как исходный инулин, но, в отли-

¹ Pringsheim, Fellner, A., 462, 231 [1928].

² Pringsheim, Donovan, B., 62, 2378 [1929].

чие от этого последнего, он легко растворим в холодной воде и мол. вес его в водном растворе также соответствует $(C_6H_{10}O_5)_2$. При хранении сухого продукта он уже через несколько месяцев теряет свою растворимость в воде, через 2 месяца его мол. вес делается больше 2 000. Это говорит за ассоциацию и против существования в инулине длинных цепей.

Пикте и Фогель¹ деполимеризовали инулин нагреванием с глицерином; при 120° образуется трифруктозан $(C_6H_{10}O_5)_3$ — светло-желтый порошок с т. пл. 165, $[\alpha]_D^{21} = -29,6^\circ$; не восстанавливает фелингову жидкость, дает ацетат с 9 ацетильными группами. При более продолжительном нагревании до 140° образуется дифруктозан $(C_6H_{10}O_5)_2$ — светложелтые кристаллы с т. пл. 99°, $[\alpha]_D^{20} = -248^\circ$. В маточном растворе (от кристаллизации дифруктозана) содержится сиропообразное вещество, являющееся, вероятно, соединением монофруктозана (левулозана) с глицерином, так как оно дает акролеин при нагревании с $KHSO_4$ и глюкозозон с фенилгидразином. Аналогичный продукт получается при нагревании левулозана с глицерином. Таким образом, инулин диполимеризуется с образованием трифруктозана, который распадается далее на 1 молекулу дифруктозана и 1 молекулу монофруктозана (левулозана). При нагревании инулина с глицерином в вакууме до 90—95° Фогель² получил изодифруктозан $(C_6H_{10}O_5)_2$ — белый порошок, очень легко растворимый даже в ледяной воде; уд. вращения $= -34^\circ$. При стоянии водного раствора выделяется изоинулин, трудно растворимый в холодной воде (коллоидальный раствор). Оба продукта не восстанавливают фелингову жидкость; изоинулин, в отличие от природного инулина, не содержит золи; уд. вращения его $= -34^\circ$. Ввиду одинаковой вращательной способности изодифруктозана и изоинулина вероятна ассоциация, происходящая за счет остаточного сродства и не влияющая поэтому на оптические свойства; полимеризация же, осуществляющаяся с помощью главного сродства, влияет на оптическую активность; Фогель предлагает это как средство для различения ассоциации от полимеризации.

Хеуорзс и Дрю³ наблюдали, что уже при простом кипячении инулина с водою происходит его частичный гидролиз; определение молекулярного веса инулина в кипящем водном растворе дает колеблющиеся результаты: с 3 000—4 000 он падает быстро до 900. Эти исследователи считают, что в природном инулине содержится не меньше 20—24 остатков фруктозы.

Выводы Хеуорзса и Дрю подтверждает Бернер,⁴ который определил мол. вес чистого инулина по измерению осмотического давления его растворов. Бернер возражает против данных Прингсхейма относительно получения инулина при деполимеризации инулина; он указывает на то, что препараты инулина жадно поглощают и упорно удерживают различные органические вещества: глицерин,

¹ Pictet, Vogel, Helv. 11, 215 [1928].

² Vogel, B. 62, 2980 [1929].

³ Drew, Haworth, Soc., [1928], 2690.

⁴ Berner, B., 63, 1356 [1930].

спирт, ацетамид; эти примеси вызывают повышение депрессии при определении мол. веса по криоскопическому способу и тем самым понижают мол. вес препаратов.¹

Шлюбах и Эльснер² синтезировавшие ангидрид γ -фруктозы (см. выше, стр. 90), подвергли систематическому изучению инулин и близкие к нему природные синтетические продукты; они пришли при этом к результатам, иллюстрируемым следующей таблицей:

Ангидриды фруктозы ($C_6H_{10}O_5$)_x:

| | x | Растворимость в воде (20°) | Мол. вес в воде | Уд. вращение в воде |
|---|------|-------------------------------|-----------------|------------------------|
| Фруктозан | 1 | ∞ | 162 | — 8,9° |
| Дифруктозан | 2 | л. р. | 324 | —25,0° |
| Синистрин A | 2 | л. р. | 310 | —25,3° |
| Синистрин B | 4 | л. р. | 670 | —30,6° |
| Левулин, левулан, левулин, трицитин, граминия, инулеин, инулоид, псевдоинулин | 2—15 | л. р., тр. р. | 310 — 2 538 | —24° до —32° |
| Инулин | | 1 : 10 000 | 4800 — 5000 | —39,5° |

Мы видим, что с увеличением молекулярного веса уменьшается растворимость и усиливается левое вращение; здесь имеется ряд веществ, составляющих как бы гомологический ряд полимеров, вроде полиоксиметиленов Штаудингера.³

Шлюбах называет ангидрид фруктозы (1,2) (2,5), леваном; синистрин (из морского лука, *Scilla maritima*) — ди- и тетралеваном, инулин — полилеваном. Инулин является смесью высокомолекулярных представителей этого полимерно-гомологического ряда; Танрэ показал, что у одного и того же растения весной преобладают более легко-растворимые низшие полилеваны, а осенью — наоборот. За простую ассоциацию молекул левана в инулине говорят следующие факты (часть из них уже была приведена выше): молекулярный вес инулина в жидком NH_3 оказался⁴ соответствующим $(C_6H_{10}O_5)_2$; молекулярный вес триацетата инулина в жидком NH_3 соответствует ацетату $C_6H_{10}O_5$; образование дилевана при нагревании инулина с глицерином или ацетилованного инулина с хлороформом (в присутствии бензолсульфокислоты); отсутствие свободных карбонильных групп в очищенных полилеваных. Против принятия простой ассоциации молекул левана говорит усиливающееся левое вращение (см. таблицу) по мере увеличения сложности молекул, — по Прингсхейму простая ассоциация не влияет на оптическую активность.

¹ Возражения Прингсхейма, настаивающего на чистоте его препаратов инулина — ст. Pringsheim, Reilly, B., 63, 2636 [1930], Шлюбах (B., 63, 2302 [1930]) тоже возражает против выводов Бернера.

² Schlubach, Elsner B., 62, 493 и 1493 [1929].

³ Staudinger, B., 59, 3019 [1926].

⁴ L. Schmid, Becker, B., 58, 1968 [1925]. Reihlen, Nestle, B., 59, 1159 [1925].

Некоторые исследователи находили в инулине глюкозу. Например Танрэ, основываясь на вращательной способности продуктов гидролиза инулина, принимает, что в инулине на 12 остатков фруктозы содержится 1 остаток глюкозы; ему удалось даже изолировать глюкозу в чистом кристаллическом виде. Шлюбах обнаружил присутствие глюкозы в инулине по нескольким способам: 1) образованием α -пентаацетата глюкозы при действии на инулин бромистым ацетилом, уксусной кислоты и HBr , с последующей обработкой Ag_2CO_3 и ацелированием уксусным ангидридом в присутствии серной кислоты; 2) этот же ацетат получен при β -цетоллизе инулина; 3) восстановительные свойства продуктов гидролиза инулина указывают на присутствие в них, примерно, 8% альдозы. По мнению Шлюбаха инулин можно рассматривать, как сахарозу, в которой остаток γ -фруктозы заменен целой группой таких остатков.

V. ЦЕЛЛЮЛОЗА, КЛЕТЧАТКА.¹

Целлюлоза является главной составной частью стенок растительных клеток, но никогда не встречается в чистом виде, всегда сопровождается так называемыми инкрустирующими веществами. В наиболее чистом виде она встречается в волокнах хлопка, которые содержат в среднем 85—90% целлюлозы, 6—8% гигроскопической воды, 1% азотистых веществ, 0,5% воска и жиров, 0,1% золы. Древесина содержит уже значительно меньшее количество целлюлозы, что можно видеть из следующей таблицы, в которой приведен примерный средний процентный состав древесины некоторых хвойных и лиственных пород.

| | Белковые вещества | Смола и воск | Зола | Пентозаны | Целлюлоза | Лигнин (по Вильштеттеру) |
|-----------------|----------------------|-----------------|------|-----------|-----------|-----------------------------|
| Ель | 0,76 | 1,08 | 0,64 | 9,98 | 58,07 | 31,12 |
| Сосна | 0,79 | 1,81 | 0,51 | 5,26 | 60,50 | 34,10 |
| Дуб | 0,96 | 1,11 | 0,50 | 23,70 | 38,97 | 26,19 |
| Бук | 0,94 | 0,94 | 0,59 | 27,00 | 49,70 | 22,50 |

Из этой таблицы легко усмотреть, что в лиственных породах содержится значительно меньше целлюлозы (и лигнина и значительно больше пентозанов, чем в хвойных породах.

Для выделения чистой целлюлозы из растительного материала пользуются ее значительной стойкостью к воздействию слабых химических агентов: воды, спирта, эфира, слабых кислот и щелочей, водного раствора ClO_3 и др., которые растворяют, разрушают или превращают в растворимые соединения инкрустирующие вещества. В малом масштабе, в лабораториях, целлюлозу получают из наиболее богатых ею материалов: хлопка, полотняных тряпок, фильтро-

¹ Подробнее о целлюлозе см. К. Hess. Die Chemie der Cellulose. Akademische Verlagsgesellschaft. Leipzig 1928. E. Heuser. Lehrbuch der Cellulosechemie. 3. Auflage. Berlin, 1927. Н. Никитин. Коллоидные растворы и эфиры целлюлозы. Ленинград 1927.

вальной бумаги и т. п.; их обрабатывают последовательно водою, спиртом, эфиром, разбавленными щелочами и кислотами, и получают в остатке чистую целлюлозу. Фильтровальная бумага например после обработки фтористоводородною кислотою содержит всего лишь 0,03—0,05% золы и представляет наиболее чистую целлюлозу.

Следует заметить, что для получения чистой и неизменной целлюлозы следует вести обработку хлопка с большою осторожностью,¹ так как даже кислород воздуха вызывает окисление целлюлозы в присутствии щелочи, кислоты действуют на нее гидролизующим образом, а щелочи изменяют ее физически (деполимеризуют).

Более сложно выделение чистой целлюлозы из древесины и других растительных материалов, что приходится делать например при анализах таких веществ. Целлюлозу определяют количественно, выделяя ее в чистом виде, для чего предложено несколько способов: по Кроссу и Бивену последовательно обрабатывают хлором и раствором NaOH, по Геннебергу и Штоманну кипятят с 1,5% H_2SO_4 , промывают, кипятят с 1,5-процентным раствором NaOH и снова промывают, по Кёнигу нагревают с глицерином, содержащим 2% H_2SO_4 , до 135° и т. д. Другие составные части исследуемых растительных материалов определяют так: количество смолы и воска — экстрагированием эфиром или смесью спирта с бензолом, белки — определяя процентное содержание азота и умножая на 6,25 (так как растительные белки содержат в среднем около 16% азота), пентозаны — по количеству фурфурола, получающегося при перегонке с соляной кислотой (флороглюциновый способ Толленса), лигнин — по остатку после обработки сырого материала на холоду очень концентрированной соляной кислотой, содержащей 40—41% HCl (она получается при насыщении крепкой соляной кислоты газообразным HCl при 0°) (Способ Вильштеттера), или 72-процентным раствором серной кислоты (способ Кёнига), причем целлюлоза растворяется, а лигнин остается; определяют лигнин также по разности — из 100% вычитают найденное процентное содержание золы, белковых веществ, смолы, воска и целлюлозы; по обоим способам получаются для лигнина большую частью несовпадающие числа.

В технике в громадных количествах² выделяют целлюлозу в более или менее чистом виде при производстве бумажной массы из древесины, соломы и других растительных материалов. До половины XIX в. для приготовления бумаги употребляли почти исключительно льняные и хлопчатобумажные тряпки, представляющие почти чистую целлюлозу, поэтому писчебумажное производство сводилось тогда к механическим операциям; с колоссальным развитием книгопечатания и газетного дела тряпичной бумаги оказалось совершенно недостаточно, вследствие чего были выработаны способы получения более или менее чистой целлюлозы путем химической обработки древесины и соломы, как наиболее дешевых исходных материалов.

¹ О приготовлении наиболее чистой и неизменной целлюлозы по способу Швальбе и Робинова см. в упомянутой выше книге Никитина, стр. 263. Стандартный американский метод — см. Corey, Gray, Am. Soc., 15,748 [1923]. Ind. and Eng. Chem., 16, 853 [1924].

² В 1931 г. у нас в Союзе предполагается выработать 597 тыс. тонн бумаги.

Наиболее грубая, дешевая бумажная масса получается простым механическим измельчением елового дерева; из такой массы выделывают лишь низшие сорта бумаги, газетную и т. п.; бумага получается непрочная, желтеющая на свету и на воздухе, с течением времени она совершенно распадается.

Химическое получение более чистой целлюлозы производится в технике по двум способам: сульфитному и натронному.

Сульфитный способ, предложенный Тильгманном в 1866 г., разработанный и введенный в заводскую практику 10 лет спустя Митчерлихом в Германии и Экманном в Швеции, состоит в нагревании измельченной древесины хвойных деревьев с раствором $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ в закрытых котлах под давлением в 4—6 ат до 140—160° в течение 15—25 час.; употребляют растворы, содержащие примерно 4% SO_2 и 1% CaO .¹

Натронный способ, введенный в технику раньше сульфитного (1855 г.): нагревают древесину с 14-процентным раствором NaOH в течение 4—6 час. под давлением в 6—8 ат; вместо NaOH применяют также Na_2S . Полученную массу белят хлорной известью.

Чистая целлюлоза (наиболее изучена в химическом отношении целлюлоза хлопка) представляет собой белое вещество уд. веса около 1,5, сохраняющее строение исходного волокнистого материала.

О чистоте технической целлюлозы судят по содержанию в ней α -, β - и γ -целлюлозы, по медному числу, по содержанию золы, смолы, лигнина. Для определения так называемой α -целлюлозы (собственно целлюлозы, нерастворимой в щелочах) навеску испытуемого образца целлюлозы обрабатывают 17,5-процентным раствором NaOH , нерастворившийся остаток промывают, сушат и взвешивают. В щелочном фильтрате определяют сумму β -и γ -целлюлозы окислением (части раствора) титрованным сернокислым раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и обратным титрованием избытка CrO_3 раствором соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4$; $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 + 6\text{O}_2 = 6\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. В другой части щелочного фильтрата определяют β -целлюлозу осаждением ее уксусной кислотой: γ -целлюлоза остается при этом в растворе и количество ее вычисляется по разности между суммой ($\beta + \gamma$) и β . Следует заметить, что понятие об α -, и γ -целлюлозе — техническое, а не строго научное, так как в NaOH растворяются не только гемицеллюлозы (пентозаны и гексозаны), но и деполимеризованная настоящая целлюлоза.

Медное число определяется по восстановительной способности по отношению к фелинговой жидкости, причем Cu_2O пересчитывается на металлическую медь и на 100 г целлюлозы; медное число —

¹ Отработавшие растворы сульфитных фабрик содержат довольно значительное количество способных к брожению сахаристых веществ, обязанных своим происхождением гидролизу гексозанов (гемицеллюлоз, о них см. ниже), содержащихся в древесине. На 1 т целлюлозы получается примерно 10 т, отработавших растворов, содержащих 1—1,2% сахаристых веществ. Растворы эти после удаления избытка SO_2 с помощью градилен нейтрализуют CaCO_3 и подвергают спиртовому брожению; из 1 т сточных вод получают 5—6 л спирта (считая на 100-процентный спирт), содержащего в виде примесей метиловый спирт, ацетон, альдегид и другие вещества, вполне пригодного тем не менее для различных технических целей. В Швеции в 1919 г. на 20 фабриках было получено 150 000 гл (1 200 000 ведер) такого „сульфитного“ спирта, а в Германии в 1921 г. — 34 000 гл.

количество Cu , осажденной в виде Cu_2O ста граммами исследуемой целлюлозы.

Хорошая сульфитная, целлюлоза, пригодная для вискозного шелка должна содержать (в сухом состоянии) 87—90% α -целлюлозы, не больше 0,2—0,3% золы, 0,6—0,8% смолы, медное число ее должно быть не больше 2,5 и т. д. Наиболее чистая стандартная американская целлюлоза (полученная из хлопка, см. выше) содержит 98,85% α -целлюлозы, 0,03—0,06% золы, медное число ее 0,13—0,17.

О физической неизменности целлюлозы судят по вязкости ее растворов в реактиве Швейцера или растворов вискозы, приготовленных по стандартному методу. Наиболее вязкие растворы дает хлопковая целлюлоза; вязкость растворов сульфитной целлюлозы тем меньше, чем более сильным химическим воздействиям она подвергалась при варке древесины и при отбелке.

О чистоте целлюлозы можно судить также по вращательной способности ее растворов в реактиве Швейцера; этот метод предложен и разработан Гессом;¹ точность метода $\pm 1\%$.

При рентгеноскопическом исследовании природная целлюлоза оказалась микрокристалличной; по Герцогу и Янке² микрокристаллы целлюлозы — ромбической системы, с отношением осей, равным 0,6935:1:4467, причем одинаковые результаты (в пределах точности самого метода исследования) были получены с волокнами хлопка, джута, рами и с мукой из липового дерева.

По новейшим измерениям Марка и Мейера³ кристаллы целлюлозы моноклинической системы, с параметрами $a=8,3$; $b=10,3$; $c=7,9$ Å (Å—единица Онгстрема $=10^{-8}$ см); угол $\beta=84^\circ$. Принятие такого элементарного параллелепипеда хорошо объясняет все подробности рентгенограмм целлюлозы.

Волокна целлюлозы похожи на нитевидный кристалл; соответственно своему росту, растение в правильном порядке откладывает свои кирпичики — $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)$ или $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, причем может быть играет роль изоморфизм с образующимися первоначально менее высокомолекулярными углеводами. Целлюлоза А Гесса (см. ниже), полученная им при омылении ацетата целлюлозы, тоже микрокристаллична и дает рентгенограммы, сходные с рентгенограммами природной целлюлозы (разница главных параметров 1—3%). Вискозный шелк оказался тоже микрокристалличным, но интерференционные полосы его рентгенограммы отличаются от тех, которые дает природная целлюлоза; элементарные кристаллы в нити обычного вискозного шелка расположены беспорядочно и лишь в шелке, выпряленном с сильной вытяжкой, они ориентированы по длине нити.

Гесс и Шульце⁴ выделили видимые кристаллы целлюлозы из волокон рами; они ацетилировали эти волокна смесью уксусного ангидрида и бензола, прерывая процесс до окончания полного ацетилирования, и растворяли затем ацетаты в хлороформе; неацетилированная часть волокна остается при этом в виде веретенообразных кристаллов расположенных параллельно оси волокон. Длина кри-

¹ Hess, Ljubitsch, A., 466, 1 [1928].

² Herzog, Jancke, B., 53, 2162 [1920]. C., 1925, II, 132. B., 58, 1254 [1925].

³ Mark, K. Meyer, Ztsch. physikal. Chem. Abt. B. 2, 115 [1929].

⁴ Hess, Shulze, A., 456, 55.

сталлов достигает 0,05—0,1 мм, т. е. в несколько тысяч раз больше, чем у кристаллитов волокон рами, размер которых определен рентгеноскопически. Если пропитать волокна рами перед ацетилизированием бензолом, то кристаллы получаются в виде тонких игл.

Целлюлоза окрашивается иодом в нехарактерный бурый цвет, но в присутствии серной кислоты, а также и с раствором иода в растворе $ZnCl_2$ и KJ , получается синяя окраска; хлорцинкиод — реактив на целлюлозу, применяемый в микроскопии.

При нагревании целлюлоза теряет сначала гигроскопическую воду, затем начинает разлагаться (при 150°); при сухой перегонке ее получают газообразные (A_2 , CH_4 , CO , CO_2), жидкие (вода, фенол, фурфурол, уксусная кислота, ацетон и др.) и твердые (уголь) продукты. При сухой перегонке в вакууме получается левоглюкозан (опыты Пиктэ, см. выше, стр. 69).¹

В воде и нейтральных жидкостях целлюлоза нерастворима, растворяется в некоторых щелочных и кислых жидкостях, например в реактиве Швейцера (аммиачный раствор окиси меди), в концентрированном растворе $ZnCl_2$, в солянокислых растворах $SnCl_2$ и $SbCl_3$. При этом целлюлоза сначала набухает и образует, присоединяя воду, студенистые гидраты, которые затем и растворяются.

Наиболее изучены растворы целлюлозы в реактиве Швейцера: обычно употребляют раствор, содержащий 10—15% NH_3 и 2—2,5% CuO . Растворы целлюлозы непрочны, целлюлоза осаждается из них при прибавлении веществ, отнимающих воду, например, спирта, солей щелочных металлов, сахара и т. д. При испарении на стекле раствора целлюлозы в реактиве Швейцера получают слабо-тягучие пленки; при медленном испарении целлюлоза выделяется в сферокристаллах.²

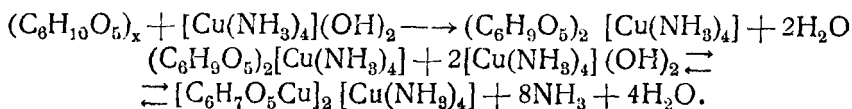
Весьма важен вопрос, как растворяется целлюлоза, изменяется ли она при этом химически, или же только физически? Обычно принимали, что она превращается в гидрат-целлюлозу, продукт присоединения к целлюлозе воды, сохраняющий состав и свойства целлюлозы и подобно ей не показывающий альдегидных реакций; при этом оставалось невыясненным, уменьшается ли молекулярный вес целлюлозы, который считали раньше еще большим, чем у крахмала, основываясь на том, что целлюлоза растворяется труднее крахмала и гораздо устойчивее его в химическом отношении. В новейшее время растворы целлюлозы в реактиве Швейцера были подвергнуты тщательному изучению со стороны Гесса и его сотрудников,³ получивших весьма интересные и ценные результаты. По

¹ При гидрировании целлюлозы водородом в присутствии Ni при $400—440^\circ$ она превращается почти целиком в жидкость и газы; выход дегтя 23%, он не содержит кислот, содержит около 2% фенолов; главная его составная часть — нейтральные масла, содержащие кислород (Bowen, Shatwell, Nash, C., 1926, I, 2456). Аналогичные опыты производит Фролих (Frolich, Spalding, Bacon, Ind. and Eng. Chem.); 20, 36 [1928], при нагревании с водородом под давлением в 200 ат в присутствии Ni дерево на 90%, целлюлоза на 98% превращаются в газообразные и жидкие продукты (Фенолы и углеводороды, насыщенные и ненасыщенные).

² Gilson, C., 1893, II, 530.

³ Hess, Messmer, B., 54 499 и 834 [1921]. Hess, Wittelsbach, ibid., 3232. Hess, ibid., 2867. Hess, Weltzien, Messmer, A., 435, 1—144 [1923].

Гессу, целлюлоза, растворяясь в реактиве Швейцера, не претерпевает гидролитического расщепления; вращательная способность раствора, уже ранее замеченная Левалуа, зависит от образования высокоактивного комплекса из целлюлозы, Cu и NH_3 ; комплекс этот находится в состоянии равновесия со слабоактным щелочным раствором целлюлозы. Максимальное вращение наблюдается при соотношении 1 атома Cu на 1 группу $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$. Исходя из предположения, что целлюлоза состоит из ассоциированных элементарных молекул ангидроглюкозы $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, Гесс с следующим образом формулирует процесс растворения целлюлозы:



По второму уравнению образуется вышеупомянутый высокоактивный комплекс. Количественное изучение второго процесса, с точки зрения применения к нему закона действия масс, привело Гесса к выводу, что целлюлоза растворена как $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$; в растворе эти элементарные молекулы могут быть и ассоциированы, но ассоциация не влияет на закон действия масс, так как осуществляется за счет побочного сродства, а не главного.

Целлюлоза, регенированная из раствора Швейцера, дает рентгенограмму, сходную с рентгенограммой природной целлюлозы. Растворами этими пользуются в технике для приготовления искусственного шелка (см. ниже).

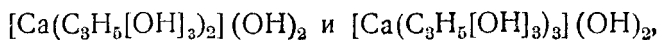
К гидрат-целлюлозе причисляют обычно еще мерсеризованную целлюлозу и амилоид. Мерсеризованная целлюлоза получается при действии на целлюлозу холодным концентрированным раствором NaOH (17—25%); процесс этот назван мерсеризацией по имени Мерсера, применившего его (1840 г.) при отделке хлопчатобумажных тканей для облагораживания волокон хлопка; при применении специальных машин и соответствующих технических процессов хлопчатобумажные ткани делаются блестящими и шелковистыми. С химической точки зрения процесс мерсеризации состоит в поглощении целлюлозой хлопковых волокон NaHO из раствора — целлюлоза ведет себя в присутствии едких щелочей как очень слабая кислота — и последующем разложении этого непрочного соединения при промывке ткани водою, причем вымывается весь поглощенный NaOH. Взбухшая под влиянием щелочи целлюлоза обладает большею поверхностью, более гигроскопична, интенсивнее окрашивается органическими красками, легче гидролизуеться кислотами, но не обладает восстановительными свойствами.¹

По вопросу о составе и строении соединений целлюлозы со щелочами мнения химиков расходятся. Фивег² исследовал поглощение

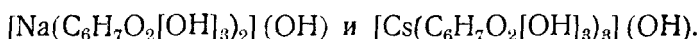
¹ При сплавлении целлюлозы с едкими щелочами при высокой температуре молекулы ее совершенно разрушаются, окисляются и получается смесь солей карбоновых кислот жирного ряда, главным образом шавелевой кислоты. Этот процесс используют в технике для получения шавелевой кислоты; сплавляют древесные опилки на железных сковородах со смесью NaOH и KOH при 250°, получая при этом до 80% шавелевой кислоты.

² Vieweg, Z. ang. Ch., 57, 1008.

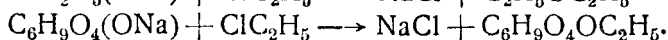
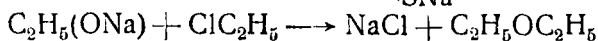
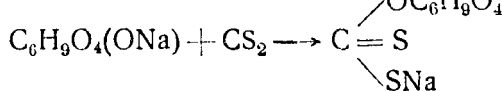
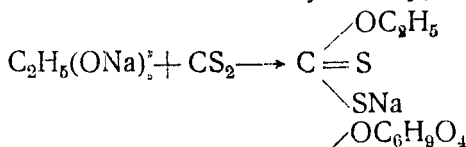
целлюлозою (ватую) NaOH и нашёл, что кривые поглощения указывают на существование соединений $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$ (при применении 16—35-процентных растворов NaOH) и $C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH$ (при концентрации свыше 40%). Нормальный состав алкалицеллюлозы $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$ подтверждается новейшими работами Рассова и Вольфа.¹ По опытам Хейзера² целлюлоза даёт следующие соединения с щелочами: $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$, $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot KOH$, $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot LiOH$, $(C_6H_{10}O_5)_3 \cdot CsOH$ и $(C_6H_{10}O_5)_3 \cdot RbOH$; по его мнению вещества эти — не алкоголяты и не продукты присоединения, а комплексные соединения, аналогичные глицеринатам, полученным Грюном³ из глицерина и $Ca(OH)_2$:



они построены следовательно по типам:



За то, что алкалицеллюлоза является соединением, подобным алкоголятам, говорят, однако, факты образования ксантогената при действии CS_2 и простых эфиров при действии галогеналкилов; аналогия с C_2H_5ONa ясно видна из следующих уравнений:⁴



Подобно настоящим алкоголятам щелочная целлюлоза легко гидролизруется водою, щелочь отмывается, и остается целлюлоза, измененная лишь физически (набухший гель, обладающий примерно вдвое большею поверхностью).

До сих пор не разрешен окончательно спорный вопрос о том, не происходят ли при этом и какие-либо химические изменения, касающиеся самой молекулы целлюлозы; Катц и Марк⁵ в результате рентгеноскопического исследования мерсеризованной целлюлозы пришли например к заключению, что мерсеризация связана с химическими изменениями целлюлозы, с перемещениями кислородных мостиков. Гесс⁶ высказывается однако против взглядов Катца и Марка и объясняет изменения в рентгенограммах тем, что при действии солеобразующих агентов нейтральная пространственная решетка целлюлозы (Fasergitter) превращается в ионную

¹ См. например Rassow, Wolf, B., 62, 2949 [1929].

² Heuser, Z. ang. Ch., 37, 1010.

³ Grün, Bockisch, B., 41, 3465 [1908].

⁴ В уравнениях этих состав алкалицеллюлозы принят для простоты соответствующим $C_6H_9O_4(ONa)$, тогда как правильнее формулировать ее как $C_{12}H_{19}O_9(ONa)$ или $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH$ см. выше.

⁵ Katz, Mark, Z. El. Ch., 31, 105.

⁶ Hess, Z. El. Ch., 31, 316.

решетку (lonengitter). Герцог и Лондберг¹ рассматривают мерсеризацию целлюлозы как пример так называемых топомимических реакций, связанных с кристаллическим состоянием; их можно определить, как химические процессы в кристаллах и кристаллических телах, при которых в более грубых случаях сохраняется лишь наружная форма или связь кристаллитов, в отдельных же случаях — вся тонкость структуры за исключением строения самих молекул; Герцог тоже допускает перемещение кислородных мостиков при процессе мерсеризации.

Спенслер² тоже изучал рентгеноскопически процесс мерсеризации целлюлозы волокон рами. При сравнении пространственных решеток первоначальной и мерсеризованной целлюлозы оказалось, что параметр по оси b (вдоль волокна) остается прежний ($10,3 \text{ \AA}$), два же другие параметра изменяются (один увеличивается, другой уменьшается), также изменяется угол между осями a и b (83° вместо 90°). По его мнению цепи из остатков глюкозы при этом раздвигаются в перпендикулярном к ним направлении, но не разрываются (Спенслер принимает, что молекулы целлюлозы состоят из длинных цепей, в которых остатки глюкозы соединены между собой главным средством).

По Кларку³ элементарный параллелепипед мерсеризованной целлюлозы имеет следующие параметры: $a = 8,1$, $b = 10,3$ $c = 9,1 \text{ \AA}$, угол $\beta = 62^\circ$.

Во всяком случае можно считать установленным, что едкие щелочи действуют на целлюлозу в нескольких направлениях: 1) вызывают набухание и гидратацию, 2) происходит адсорбция щелочи из раствора, 3) щелочь связывается целлюлозой химически (образование алкоголятов), 4) происходит дезагрегация частиц целлюлозы (уменьшение степени ассоциации элементарных молекул целлюлозы).

Если изобразить схематически молекулу целлюлозы формулой $[(C_6H_{10}O_5)_x]_y$, в которой выражение, стоящее внутри прямых скобок, представляет структурную единицу или элементарную молекулу целлюлозы, x — коэффициент полимеризации, а y — коэффициент ассоциации, то дезагрегация целлюлозы, происходящая под влиянием щелочей (при умеренном действии их, в смысле температуры и продолжительности), выражается в уменьшении степени ассоциации (коэффициент y уменьшается), что сопровождается увеличением реакционной способности целлюлозы и появлением способности растворяться в щелочах (превращение в целлюлозу A). При более же энергичном действии щелочей, особенно в присутствии кислорода воздуха, происходят уже более глубокие изменения, затрагивающие элементарные молекулы целлюлозы и сопровождающиеся гидролизом и окислением продуктов гидролиза (например, образованием оксиглюкозы). Поэтому, если действие щелочей прервано до начала изменения элементарных молекул целлюлозы, то в результате, после отмывки щелочи, получается химически неизменная мерсеризованная целлюлоза (гидрат-целлюлоза); если же затронуты и эле-

¹ Herzog, Londberg, B., 57, 329 [1924].

² Spensler, Dore, Am. Soc. 50, 1940 [1928].

³ Clark, Ind. and Eng. Chem., 22, 474 [1930].

ментарные молекулы целлюлозы, то продукт регенерации является уже химически измененной целлюлозой.

Следует заметить, что для каждой щелочи существует так называемая критическая концентрация, ниже которой не происходит образование алкалицеллюлозы; при этой же концентрации происходят характерные изменения в рентгенограммах целлюлозы. Для LiOH, NaOH, KOH, RbOH и CsOH эти критические концентрации оказались равными, соответственно, 9, 18, 35, 38 и 43%.

Амилоид получается осаждением водою раствора целлюлозы в концентрированной H_2SO_4 . Этим пользуются в технике при приготовлении пергаментной бумаги: неклеенную бумагу погружают на 5—15 сек. в 80-процентную серную кислоту и затем промывают водою и NH_3 ; на поверхности бумаги образуется слой амилоида, делающий бумагу непроницаемой для воды и похожей на пергамент. Амилоид уже восстанавливает фелингову жидкость и представляет переход от гидратцеллюлозы к гидроцеллюлозе.

Гидроцеллюлоза получается при обработке целлюлозы минеральными кислотами; например, действуют холодной 55-процентной серной кислотой в течение 12 час. или кипятят с разбавленными кислотами. Гидроцеллюлоза имеет еще волокнистую структуру, но очень хрупка и легко истирается в порошок, ¹ ясно восстанавливает фелингову жидкость, не окрашивается иодом, отчасти растворяется в щелочах. Если при образовании гидратцеллюлозы происходит лишь диссоциация комплексных молекул целлюлозы, то образование гидроцеллюлозы связано вероятно с начинающимся гидролизом этих молекул, в результате которого освобождаются карбонильные группы. Прингсхейм сравнивает гидроцеллюлозу с декстринами, Хейзер ² же рассматривает превращение целлюлозы в гидроцеллюлозу как процесс чисто-физический, состоящий в разрушении кристаллических волокон, в превращении их в аморфное вещество; ³ аналогичного взгляда придерживается и Гесс, который отрицает даже присутствие в гидроцеллюлозе свободных карбонильных групп, объясняя ее восстановительные свойства примесями других восстанавливающих веществ.

Гидроцеллюлоза, во всяком случае, не является химическим индивидуумом, а представляет собою смесь неизменной целлюлозы (нерастворимой в щелочах и не обладающей восстановительными свойствами), деполимеризованной целлюлозы (целлюлозы А, растворимой в щелочах, но не обладающей восстановительными свой-

¹ Образованием хрупкой гидроцеллюлозы при действии кислот на целлюлозу пользуются в технике при карбонизации старых тканей, сотканых из смешанной пряжи (бумажной, шерстяной, шелковой); при надлежащей обработке кислоты разрушают растительные волокна, не действуя на животные волокна, которые таким образом освобождаются и снова идут в дело.

² Heuser, C., 193, J, 1425.

³ Вислиценус и Гириш (Wislicenus, Gierisch, Kolloid-Ztschr., 34, 169, C., 1924, I, 2672) достигли чрезвычайно тонкого размельчения целлюлозы механическим путем продолжительным размалыванием ее (в сухом состоянии) в барабанах с шарами; полученные мельчайшие частички в сухом состоянии сильно притягиваются друг к другу, агломерируются; во влажном состоянии масса похожа на клейстер; слабо восстанавливает фелингову жидкость, что указывает на начавшееся химическое изменение.

вами) и продуктов гидролиза целлюлозы (целлодекстринов, целлобиозы, глюкозы, растворимых в щелочах и обладающих восстановительными свойствами).

Лизер¹ получил гидроцеллюлозу, нацело растворимую в 8,5-процентном растворе NaOH, осаждающуюся из такого раствора кислотами и почти совсем не восстанавливающую фелингову жидкость (медное число всего 0,6); он готовил такую гидроцеллюлозу растворением целлюлозы в сверхконцентрированной соляной кислоте (45—47% HCl) при 5° и быстрым выливанием полученного раствора в ледяную воду.

Оксицеллюлоза. При действии окислителей целлюлоза превращается в оксицеллюлозу, вещество довольно неопределенного характера; в зависимости от рода окислителя (белильная известь, галоиды, $\text{KClO}_3 + \text{HCl}$, KMnO_4 , 60-процентная HNO_3 , CrO_3 , H_2O_2 , O_3 , персульфаты и т. д.) и от условий окисления (температура, концентрация, продолжительность воздействия и т. д.) получаются продукты с неодинаковыми свойствами; для всех их характерна золотисто-желтая окраска, появляющаяся при нагревании с 10-процентным раствором NaOH. Оксицеллюлоза, получаемая действием HNO_3 , вполне растворима в щелочах, другие же — лишь отчасти. Растворимость в щелочах указывает на присутствие карбоксильных групп, что доказывается также прямым отщеплением CO_2 .² По элементарному составу оксицеллюлозы содержат больше кислорода, чем требует формула $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$.

Оксицеллюлоза образуется из целлюлозы в результате нескольких, идущих одновременно, процессов: уменьшения степени ассоциации элементарных молекул, их частичного гидролиза и окисления освободившихся карбонильных групп в карбоксильные; все эти процессы несомненно находятся в сильной зависимости от внешних условий, поэтому делается вполне понятным получение оксицеллюлоз с различными свойствами.

Оксицеллюлоза — чисто-техническое понятие; с химической точки зрения она не является индивидуальным соединением, а смесью неизменной целлюлозы с деполимеризованной целлюлозой, с продуктами гидролиза целлюлозы и с продуктами окисления их. От присутствия продуктов гидролиза зависят восстановительные свойства оксицеллюлозы (медные числа оксицеллюлоз различного приготовления колеблются от 10 до 40). Для оксицеллюлозы характерно образование фурфурола при кипячении со слабой соляной кислотой (выход его до 8%), что объясняется присутствием в оксицеллюлозе глюкуроновой кислоты или ее лактона (глюкурона).³ Образование этой кислоты при окислении целлюлозы вполне понятно, так как целлюлоза построена из остатков глюкозы, глюкоза же дает глюкуроновую кислоту при окислении, например с помощью H_2O_2 . Глюкуроновая кислота, при нагревании с соляной кислотой, отщепляет CO_2 и превращается в ксилозу, являющуюся источником образования фурфурола.

¹ Lieser, Cellulosechemie, 7, 85 [1926].

² Heuser, Zellstoff und Papier, Bd. I, стр. 248 [1921].

³ Kalb, B., 60, 2517 [1927].

Мы уже упоминали, что первым продуктом действия минеральных кислот на целлюлозу является гидроцеллюлоза, в общем весьма сходная с целлюлозой, но отличающаяся от нее частичной растворимостью в щелочах и восстановительными свойствами; способность растворяться указывает на значительную диссоциацию комплексной молекулы целлюлозы, а восстановительные свойства — на начавшийся гидролиз, сопровождающийся освобождением альдегидных групп. С повышением концентрации кислот, температуры и продолжительности воздействия оба процесса (диссоциация и гидролиз) прогрессируют, и в конце концов целлюлоза превращается в *d*-глюкозу. Характерные для инверсии крахмала промежуточные декстрины получаются и при гидролизе целлюлозы, но не характерны для нее; гидролиз целлюлозы протекает несравненно труднее осахаривания крахмала и требует такого энергичного воздействия кислот, что значительная часть этих декстриноподобных продуктов ¹ обязана своим происхождением, по всей вероятности, реверсивному действию кислот на конечный продукт гидролиза — *d*-глюкозу. Предпоследним продуктам инверсии крахмала — гексатриозе Линга и мальтозе — соответствуют в ряде целлюлозы трисахариды, упоминавшиеся на стр. 134, и целлобиоза.

Осахаривание целлюлозы было произведено впервые свыше 100 лет назад (Гей-Люссак и Браконно, 1819 г.); Пейен (Payen, 1863 г.) исследовал этот процесс подробнее и получил до 20% глюкозы, нагревая древесную массу в течение 12 час. с 3% HCl. Затем последовали многочисленные исследования других химиков, продолжающиеся и в настоящее время и имеющие главной целью нахождение экономически выгодного способа осахаривания дерева для целей винокуренного производства. ² С научной же точки зрения весьма важно выяснить два относящиеся сюда вопроса: какая именно форма *d*-глюкозы входит в состав молекулы целлюлозы — α или β , и затем — количественно ли получается глюкоза при гидролизе целлюлозы?

Первый вопрос как будто разрешен в пользу β -глюкозы опытами Пиктэ ³ и Каррера. ⁴ Пиктэ получил при сухой перегонке целлюлозы в вакууме левоглюкозан с выходом в 35%, а Каррер с таким же выходом получил его из β -глюкозы, в то время как α -глюкоза дает его лишь в незначительном количестве; связь левоглю-

¹ Диастаз не действует на эти декстрины, но они расщепляются соком домового грибка *Merulius lacrimans*; Pringsheim, Magnus, H., 105, 173 [1919].

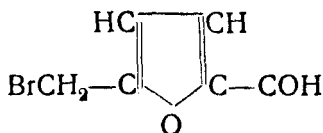
² С этой целью нагревают древесные опилки и другие малоценные материалы (также и торф) с более или менее концентрированными кислотами, под давлением или без давления; множество патентов было взято в этой области, и во время войны в Германии получали винный спирт из дерева в заводском масштабе; делались попытки в этом направлении и у нас (Мозер). Однако, по окончании мировой войны производство это оставлено и в настоящее время сохранилось только в САСШ, где утилизируют малоценные отбросы деревообделочных заводов.

³ Pictet, Sarasin, *Helv.*, 1, 87.

⁴ Karrer, *Helv.*, 3, 258, 640 [1920].

козана с β -глюкозой подтверждается еще образованием β -ацетохлорглюкозы при действии на него ацетилхлоридом.¹

Против прямой связи целлюлозы с левоглюкозаном говорит однако то обстоятельство, что целлюлоза (подобно фруктозе, тростниковому сахару и некоторым другим углеводам) дает при воздействии HBr в присутствии индифферентных растворителей (CHCl_3) ω -бромметилфурфурол² с выходом около 33%, тогда как вещество это не получается при аналогичной обработке левоглюкозана.³



По второму пункту мы имеем в настоящее время исчерпывающие доказательства того, что целлюлоза целиком построена из остатков глюкозы. Вильштеттер и Цехмейстер,⁴ действуя на целлюлозу очень концентрированной соляной кислотой (40—42% HCl) на холоду в течение суток, получили 96% теоретического количества α -глюкозы, судя по вращению и восстановительной способности полученного раствора. Бесспорное доказательство доставили опыты Ирвина,⁵ который получил свыше 95% чистых кристаллических α - и β -метилглюкозидов при действии метилового спирта и HCl на триацетат целлюлозы.

При осахаривании целлюлозы по способу Вильштеттера она превращается в глюкозу не сразу, а через ряд промежуточных продуктов. Сначала она подвергается физической дезагрегации (превращение в гидроцеллюлозу Лизера, см. выше, стр. 194), затем начинается прогрессирующий гидролиз, ведущий к образованию целлодекстринов,⁶ тетра-, три- и дисахаридов и, наконец, глюкозы. Так формулирует этот процесс в своей новой работе Вильштеттер.⁷ Он растворял вату в 42-процентной соляной кислоте (уд. вес 1,21) и оставлял стоять в течение трех часов при обыкновенной температуре, затем удалял избыток HCl эвакуированием, выливал на лед, нейтрализовал взмученным AgCO_3 , упаривал профильтрованный раствор в вакууме, отделял выделившиеся декстрины и оставшийся раствор подвергал дробному осаждению спиртом; трудно растворимые фракции—целлодекстрины, во фракциях со средней растворимостью со-

¹ Недавно Шлюбах (В., 59, 840 [1926]; 61, 287 [1928]) показал однако, что обычная ацетохлорглюкоза (т. пл. 74°, уд. вращ. = +165,8°), которую Э. Фишер и другие причисляли к β -ряду, на самом деле принадлежит к α -ряду. Шлюбаху удалось получить изомерную ацетохлорглюкозу (т. пл. 99—100°, уд. вращ. = -17,4°), которая, судя по ее вращательной способности, является производным β -ряда.

² Fenton, Gosling, Soc., 73, 556 [1898]; 75, 423 [1899]; 79, 361 и 807 [1901].

³ Pictet, Sarasin, Helv., 1, 96.

⁴ Willstätter, Zechmeister, B., 46, 2401 [1913].

⁵ Irvine, Hirst, Soc., 121, 1585 [1922].

⁶ Целлодекстрины еще очень мало изучены; они отличаются от крахмальных декстринов более слабым вращением и большею восстановительной способностью.

⁷ Willstätter, Zechmeister, B., 62, 722 [1929].

держатся тетра- и трисахариды, в легко растворимой фракции—целлобиоза, из последнего же маточного раствора получается чистая глюкоза. Тетрасахарид—целлотетраоза по обозначению Вильштеттера— $C_{24}H_{42}O_{21}$ получен в кристаллических агрегатах и в виде белоснежных зерен с радиальной структурой; растворяется в воде без предварительного набухания, легко растворим в пиридине (легче, чем глюкоза), нерастворим в метиловом спирте, уд. вращение от $+18^\circ$ до $+21^\circ$ (без мутаротации), восстанавливает фелингову жидкость, обладает слабым сладким вкусом.

Трисахарид—целлотриоза по Вильштеттеру— $C_{18}H_{32}O_{16}$ —бородавчатые кристаллические агрегаты (из тонких призм); легко растворяется в воде и в пиридине (отличие от целлобиозы, которая трудно растворима в холодном пиридине); уд. вращение от $+21^\circ$ до $+22^\circ$; восстанавливает фелингову жидкость.

Способ осахаривания целлюлозы сверхконцентрированной соляной кислотой начинает применяться в технике. По Хеггунду¹ обрабатывают мелко измельченную древесину соляной кислотой, содержащей 41—42% HCl, в диффузионных батареях, с применением принципа противотока, при 15—30°; кислый раствор постепенно обогащается сахаристыми веществами и содержание их увеличивается до 40—44%; после сбраживания нейтрализованного сиропа получается 34 л винного спирта на 100 кг дерева. Еще совершеннее способ Бергиуса,² для осуществления которого выстроен опытный завод в Женеве;³ отличительной особенностью этого способа является дальнейшая обработка кислого сиропа, полученного из диффузионных батарей, в которых древесные опилки подвергаются действию сверхконцентрированной соляной кислоты. Из этого сиропа удаляют воду и HCl в распылительных сушильных аппаратах, причем большая часть HCl улавливается и снова идет в дело, продукт же получается в виде сухого серого порошка, содержащего лишь небольшое количество соляной кислоты, которую легко нейтрализовать. Такой продукт вполне пригоден для кормовых целей.⁴ Чрезвычайно благоприятным фактором для этого процесса является также то, что в качестве побочного продукта получается уксусная кислота с таким же выходом, как и при сухой перегонке дерева.

В самое последнее время предложены еще два новых технических способа осахаривания целлюлозы (древесины).⁵ По патенту завода *Destilleries des Deux-Sèvres* сухой материал, содержащий целлюлозу, этерифицируют нагреванием с концентрированной муравьиной кислотой в присутствии катализаторов (минеральные кислоты, соли), затем прибавляют небольшое количество воды и

¹ Hägglund, C., 1923, IV, 613 и 1924, 1, 2020.

² Ind. and Eng. Chem. News, Edition 4, № 22, 7 [1926].

³ Завод этот уже не работает в настоящее время, вместо него Бергиус строит завод большего размера в Маннгейме. Предполагается к постройке аналогичный завод и у нас в Союзе.

⁴ Продукт Бергиуса не вполне еще изучен, повидимому он состоит не из глюкозы, а из продуктов ее реверсии, вследствие чего он не пригоден для брожения (по крайней мере без дополнительного гидролиза слабыми кислотами); кроме того он содержит очень много золы.

⁵ Bausch, Z. ang. Chem., 42, 790 [1929].

нагревают при перемешивании; густую массу растворяют в воде и снова кипятят для превращения декстринов в глюкозу. Муравьиная кислота регенерируется из водных растворов экстрагированием или превращением ее в летучий эфир, или отгоняется при пропускании паров бензола, с которым она дает смесь (35% муравьиной кислоты), кипящую при 71°. 100 кг сухих древесных опилок дают в результате (после сбраживания полученного сиропа) от 25 до 35 л спирта (100%).

Второй способ—Шоллера;¹ он состоит в осахаривании при нагревании с 0,1-процентным раствором серной кислоты под давлением, причем целлюлоза почти количественно превращается в глюкозу. Шоллер применяет батарею автоклавов и принцип противотока; 100 кг сухих опилок дают в конце концов 25 л спирта.²

Одним из видов кислотного гидролиза является ацетализ целлюлозы, при котором одновременно идут два процесса—гидролиз и ацетилирование продуктов гидролиза.

Скрауп и Кениг еще в 1901 г. нашли, что при нагревании целлюлозы со смесью серной кислоты и уксусного ангидрида образуется октаацетат целлобиозы $C_{12}H_{14}O_3(OCOCH_3)_6$; они назвали этот процесс ацетализом. С тех пор ацетализ целлюлозы подвергся довольно многочисленным исследованиям, обнаружившим много новых интересных фактов. Например Ост получил, как мы уже упоминали на стр. 129, изоцеллобиозу, целлотриозу и изоцеллотриозу, а Бертран—процеллозу.

Гесс³ значительно уменьшил количество серной кислоты, сравнительно с прежними способами, и, работая при низкой температуре (2—3 дня при 30°), получил с 92% выходом гексаацетат ангидродисахарида $C_{12}H_{14}O_4(OCOCH_3)_6$, названного им биозаном. При дальнейшем ацетализе ацетат биозана превращается в ацетаты целлобиозы и изоцеллобиозы. При новом исследовании биозана Гесс⁴ нашел, что при его ацетализе образуются ацетаты целлобиозы (выход 50%), глюкозы (25%) и ангидрида глюкозы, построенного аналогично хитозе (14—15%).

При гидролизе триметил-биозана, так же как и при гидролизе триметил-целлюлозы, образуется 2, 3, 6-триметилглюкоза. Гексаацетат биозана в растворе безводной уксусной кислоты имеет нормальный молекулярный вес и не показывает, в отличие от триацетата целлюлозы (см. ниже), склонности к ассоциациям; поэтому Гесс рассматривает биозан не как результат инверсии, а как продукт реверсии. Он дает следующую схему процесса ацетализа целлюлозы:

Целлюлоза → триацетат целлюлозы (в растворах мономолекулярный триацетат ангидрида глюкозы) → полимеризация в гексаацетат биозана → гидролиз в октаацетат изоцеллобиозы → перегруппировка в октаацетат целлобиозы → гидролиз в пентаацетат глюкозы.

¹ Scholler, бельгийский патент 351 363.

² Завод Brennerei und Hefefabrik Tornesch получил заказ правительства на выработку по этому способу 3500 м³ спирта, причем себестоимость его составляет всего 1/3 казенной цены спирта.

³ Hess, Friese, A., 420, 40 [1926]. Возражения Фрейденберга—В., 62, 383 [1929] и ответ Гесса—ibid., 924.

⁴ Hess, Trogus, B., 61, 1982 [1928].

По мнению Ирвина и Робертсона¹ ацетоллиз целлюлозы протекает по следующей схеме:

Целлюлоза → ацетилованная целлюлоза → ацетилованные декстрины → (х) → октаацетат целлобиозы → пентаацетат глюкозы.

Первая стадия этого сложного процесса состоит в ацетиловании и деполимеризации, гидролиз совершается в две последние фазы; гипотетический промежуточный продукт (х) образуется при максимальной деполимеризации и минимальном гидролизе. Ведя ацетоллиз в возможно мягких условиях и прерывая его до образования ацетата целлобиозы, Ирвин и Робертсон получили, как они думают, этот гипотетический промежуточный продукт в виде аморфного порошка состава триацетата целлюлозы, но, в отличие от этого последнего, вращающего вправо, а не влево. При ближайшем исследовании продукт этот оказался смесью ацетатов ангидротрисахарида, трисахарида и дисахарида, изолировать которые, однако, не удалось; выводы основываются главным образом на аналитических данных и на изучении продуктов метилирования.

Таким образом мы видим, что хотя ацетоллиз целлюлозы изучался в последнее время довольно усердно, но тем не менее и до сих пор он остается недостаточно разъясненным и чреватым многими противоречиями, устранение которых — дело ближайшего будущего.

Спорным вопросом является до сих пор точное определение выходов целлобиозы при ацетоллизе целлюлозы. По более старым опытам Шлимана² в лучшем случае получается 37—43% целлобиозы, новейшие исследования повышают однако выход ее до 50—60%. Дело осложняется еще тем, что наряду с целлобиозой получаются и другие продукты ацетоллиза, а сама она в условиях реакции превращается постепенно в пентаацетат глюкозы и является таким образом лишь одним из промежуточных продуктов ацетоллиза.

Ферментативное расщепление целлюлозы. Целлюлоза претерпевает гидролитическое расщепление не только при действии кислот, но и при процессах брожения, вызываемых различными бактериями и грибами. Процессы эти играют чрезвычайно важную роль в природе — не будь их, вся поверхность земли заполнилась бы остатками мертвых растений, и жизнь на земле была бы невозможна. Целлюлоза, как мы видели, весьма прочное вещество по отношению к химическим воздействиям: такую же прочную оказалась она и к действию энзим, расщепляющих другие полиозы; ни эмульсин, ни инвертин, ни амилазы на нее не действуют, и в пищеварительных трактах человека и травоядных животных не найдены до сих пор энзимы, гидролизующие целлюлозу. Целлюлоза переваривается жвачными только благодаря бактериям и инфузориям, живущим в их пищеварительном тракте, превращающим целлюлозу в жирные кислоты и другие вещества.³

¹ Irvine, Robertson, Soc., [1926.] 1488.

² Schlimann, A. 378, 366 [1911].

³ Недавно в институте Пастёра найдена в человеческих кишках анаэробная палочкообразная бактерия, переваривающая исключительно целлюлозу: Khovine-Delaunay, C. r. soc. de biologie., 87, 922 [1922]; C., 1923, I, 973.

Ферментативное расщепление целлюлозы важно таким образом, не только в смысле устранения с поверхности земли растительных остатков и возвращения материалов, из которых они состоят, в вечный круговорот природы; не менее важно оно и для питания травоядных животных. Процессы эти заслуживают поэтому самого серьезного внимания со стороны как биологов, так и химиков; мы коснемся их для краткости лишь в самых общих чертах.¹

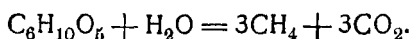
В настоящее время известны следующие главнейшие типы ферментативного расщепления целлюлозы:

1. Плесневыми грибами. Домовой грибок (различные виды *Merulius polygorus*), представляющий настоящее бедствие для деревянных сооружений, разрушает целлюлозу, окисляя ее до конца, с выделением CO_2 и H_2O .²

2. Аэробными бактериями. Этот вид расщепления целлюлозы еще мало изучен и продукты его не исследованы.³

3. Денитрифицирующими бактериями. Процесс идет в анаэробных условиях и состоит в использовании бактериями кислорода селитры для окисления целлюлозы; освобождающаяся при сжигании целлюлозы энергия идет на восстановление азотной кислоты до азота. Главные продукты окисления— CO_2 и H_2O .

4. Метановыми бактериями. Омелянский изолировал анаэробную бактерию *Bacillus methanigenus*, которая вызывает разложение целлюлозы с выделением значительного количества CH_4 и CO_2 .



Процесс протекает гораздо сложнее, чем выражено этим уравнением; наряду с метаном (6,5%) и CO_2 (43,5%) образуется значительное количество (50%) жирных кислот: муравьиной, уксусной, пропионовой и, главным образом, масляной. Разложение целлюлозы метановыми бактериями совершается в природе на дне болот и стоячих вод, причем наверх поднимаются пузыри „болотного газа“, состоящего из CH_4 и CO_2 .

5. Водородными бактериями. Омелянский нашел также бактерию *Bacillus fossicularum*, являющуюся возбудителем так называемого водородного брожения целлюлозы, при котором выделяются H_2 (4%) и CO_2 (29%) и образуется смесь жирных кислот (67%).

6. Термофильными бактериями. Бактерии эти содержатся в лошадином и коровьем навозе; они энергично разлагают целлюлозу с выделением CO_2 и H_2O и образованием смеси жирных кислот (45%), в которой отсутствует, однако, масляная кислота.⁴

Ленгуэл и Хайнд⁵ нашли недавно в лошадином навозе бактерию, которая сбраживает целлюлозу так же быстро, как дрожжи глюкозу с образованием H_2 , CH_4 , спирта и уксусной кислоты. Весьма

¹ Более подробно см. например в книге: Pringsheim, Die Polysaccharide, 2. Auflage, Berlin 1923, стр. 72—89, там же указана литература по этому вопросу.

² Van Iterson, Zentralblatt für Bacteriologie, [2] 11, 689 [1904].

³ Van Iterson, loc. cit.

⁴ Pringsheim, Zentralblatt f. Bacteriologie, [2] 38, 513 [1913].

⁵ Langwell, Hind, C., 1923, IV, 249; ср. также Windisch, ibid., 465.

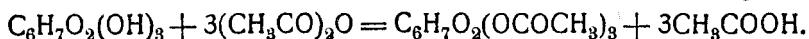
возможно, что процесс этот получит техническое применение, так как, по утверждению упомянутых исследователей, позволяет получать из малоценных материалов, например из винокуренной барды и использованного пивоваренного хмеля, ценные продукты — спирт и уксусную кислоту.

Каррер¹ изучал осахаривание целлюлозы, как природной, так и различных видов искусственного шелка, при действии специфической энзимы целлюлазы виноградной улитки.

В. ЭФИРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ.

Как мы уже видели, целлюлоза построена целиком из остатков глюкозы; альдегидные группы глюкозы очевидно целиком использованы на взаимную связь этих остатков, или, в смысле Гесса, на образование ангидрида глюкозы, гидроксильные же группы глюкозы большей частью остаются свободными — именно 3(OH) на $C_6H_{10}O_5$. Присутствие свободных (OH) обнаруживается при образовании сложных и простых эфиров целлюлозы. Как мы увидим далее, эфиры эти имеют не только теоретическое, но и важное практическое значение и широко применяются в технике. Нужно заметить, что эфиры целлюлозы — вещества аморфные, дающие лишь коллоидальные растворы с неопределенным молекулярным весом.

Ацетаты целлюлозы. При ацетилировании целлюлозы уксусным ангидридом получается триацетат $C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3$.



Реакция была осуществлена впервые Шютценбергером в 1866 г. нагреванием целлюлозы с уксусным ангидридом в запаянных трубках. Эйхенгрюн (1901) сделал возможным фабричное получение триацетата — он нашел, что в присутствии небольшого количества серной кислоты (катализатор) реакция идет уже при обыкновенной температуре. В качестве катализатора можно применять также $ZnCl_2$ (Ост). Получаемый по этим способам ацетат (его называют в технике первичным) нерастворим ни в воде ни в ацетоне, растворяется в хлороформе; ацетат Оста нерастворим также и в ледяной уксусной кислоте, ацетат же, полученный с помощью H_2SO_4 — растворим.

Гесс, при действии ацетилхлорида на влажный хлопок при обыкновенной температуре, получил триацетат, растворимый в ледяной уксусной кислоте; в отличие от ацетатов других авторов он назвал свой продукт ацетатом А. При действии на ацетат А ацетилбромидом и HBr Гесс получил ацетобромглюкозу, отличную от обыкновенной ацетобромглюкозы, получаемой из глюкозы или крахмала;² при омылении ее кислотами образуется целлоглюкозан Гесса (см. выше, стр. 71). При омылении ацетата А получается целлюлоза А (по обозначению Гесса) — микрокристаллический белый порошок, растворимый в $NaOH$. По мнению Гесса целлюлоза А иден-

¹ Karrer (и сотрудники), *Helv.* 8, 797 [1925]; 9, 893 [1926]; 11, 229 [1928]; 12, 989 [1929].

² Обычная ацетобромглюкоза кристаллизуется в иглах с т. пл. 88—89° и показывает $[\alpha]_D = +198^\circ$; изомер Гесса аморфен, плавится неясно при 60—70° и имеет $[\alpha]_D = +80^\circ$.

тична с исходной целлюлозой хлопка, что он доказывает сравнением вращательной способности их в растворе Швейцера, сходством их рентгенограмм, разложением одними и теми же бактериями, одинаковою синюю окраскою с хлорцинкиодом и т. д. Все отличие целлюлозы А от природной заключается в том, что степень ассоциации ее меньше и кристаллиты не расположены в таком закономерном порядке, как в волокнах.

В технике применяют так называемые вторичные ацетаты, растворимые в ацетоне; они получаются из первичных обработкою их раствором слабой серной кислоты в уксусной кислоте при слабом нагревании; происходит частичное омыление, удаление ацетильных групп, и одновременно имеет место деполимеризация (диссоциация) молекул целлюлозы; содержание уксусной кислоты понижается при этом с 62,5% (что соответствует триацетату) до 52—54%. Опыты Прингсхейма¹ указывают на важную роль которую играют процессы уменьшения степени ассоциации элементарных молекул целлюлозы в появлении способности растворяться в ацетоне; он показал, что можно достигнуть растворимости в ацетоне простым нагреванием первичного ацетата в кипящем нафталине или тетралине, причем не наблюдается отщепления ацетильных групп.

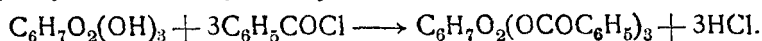
Вторичные ацетаты широко применяются в технике для приготовления искусственного шелка (см. ниже), аэролаков, пленок, пластических масс и т. п. изделий.

Гессу² удалось получить ацетаты целлюлозы в кристаллическом виде. Кристаллы диацетата постоянны лишь в присутствии растворителей, триацетат же дает вполне устойчивые кристаллы (из тетрагидрэтана).

При быстром кратковременном нагревании целлюлозы с уксусным ангидридом и H_2SO_4 до 110° — 120° приходит ацетол из целлюлозы с образованием октаацетатов целлобиозы и изоцеллобиозы (см. выше, стр. 128).

Не только уксусная кислота, но и другие органические кислоты способны образовать сложные эфиры с целлюлозой. Бензоаты получают, например, при действии C_6H_5COCl на щелочные растворы гидроцеллюлозы, причем вступают две бензоильные группы.

При применении пиридина удаётся ввести три бензоильных группы:



Недавно получены эфиры целлюлозы с высшими жирными кислотами³ действием хлорангидридов кислот (лауриновой, пальмитиновой, стеариновой) на гидроцеллюлозу в присутствии пиридина.

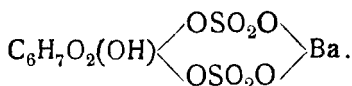
Сульфаты целлюлозы. Сернокислые эфиры целлюлозы, вообще говоря, мало характерны для нее и не применяются на практике. Обычно их получали растворением целлюлозы в концен-

¹ Pringsheim (и сотрудники), А., 448, 163 [1926]. С., 1928, II, 1874.

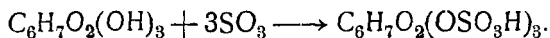
² Hess (и сотрудники), А., 444, 226 [1925]; 448, 99 [1926]. Криоскопические определения мол. веса кристаллических ацетатов в растворе безводной уксусной кислоты, давшие результаты, указывающие на ацетаты ангидрида глюкозы, оказались ошибочными, зависящими от неполной чистоты применявшейся уксусной кислоты, — см. Hess, В., 63, 518 [1930].

³ Traube, Blaser, Grauer, В., 61, 754 [1928].

трированной серной кислоте, разбавлением водой, нейтрализацией BaCO_3 и осаждением Ba-соли кислого сернокислого эфира целлюлозы спиртом; получается Ba-соль состава:

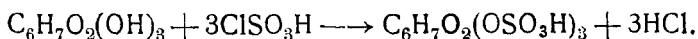


Так как серная кислота действует на целлюлозу сильно деструктирующим образом, то реакция протекает не как простая этерификация, а гораздо сложнее, получаются эфиры не самой целлюлозы, а продуктов ее распада (целлодекстринов). Лишь в недавнее время удалось приготовить трисульфат целлюлозы; Траубе¹ действовал SO_3 на сухую целлюлозу при обыкновенной температуре:



Целлюлоза не меняет при этом внешней формы, но окрашивается в бурый цвет и делается клейкою. Траубе изолировал этот кислый трисульфат в виде устойчивых солей.

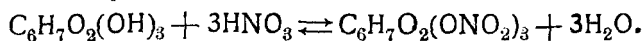
Гебауэр-Фюлнегг² получил кислый трисульфат целлюлозы действием на нее хлорсульфоновой кислоты:



Белое, твердое вещество, очень гигроскопичное, не обладающее восстановительными свойствами; в отличие от трисульфата Траубе, не активно оптически.

С возможностью образования сернокислых эфиров целлюлозы приходится считаться во всех тех случаях, когда серная кислота прибавляется к реакционной смеси в качестве катализатора (например при ацетилировании целлюлозы) или для связывания воды, образующейся при реакции (например при нитровании целлюлозы). Примесь уже небольшого количества сернокислых эфиров, обнаруживаемая содержанием серы в конечном продукте, обуславливает недостаточную стойкость такого продукта; для стабилизации его нередко приходится применять специальную дополнительную обработку, ведущую к разрушению сернокислых эфиров, к отщеплению серной кислоты; применяют например нагревание с разбавленными кислотами или со слабым раствором соды, с последующей энергичной промывкой водой.

Нитраты целлюлозы. Чрезвычайно важные в практическом отношении азотнокислые эфиры целлюлозы получаются при обработке ее³ смесью азотной и серной кислот:



¹ Traube, Blaser, Grauer, B., 61, 754 [1928].

² Gebauer-Fülneegg, Stevens, Dingler, B., 61, 2000 [1928].

³ Обычно берут хлопок (лигтер), вату или различные более дешевые отбросы бумагопрядения; в Германии во время войны, ввиду недостатка хлопка, применяли для изготовления бездымного пороха целлюлозу, полученную из древесины.

Тринитрат должен содержать теоретически 14,1% азота, обычно же получаются продукты с меньшим содержанием азота.

На реакцию нитрования сильное влияние оказывают (в смысле скорости и полноты нитрования, а также и в отношении свойств получаемых продуктов) многие факторы, например: 1) концентрация азотной кислоты, 2) количество серной кислоты, 3) содержание воды в нитрующей смеси, 4) отношение количества нитрующей смеси к количеству целлюлозы, 5) температура, 6) свойства исходной целлюлозы.

Рассмотрим вкратце влияние всех этих факторов.

Концентрация азотной кислоты. Азотная кислота уд. веса 1,415—1,420 (68,6—69,8%) вызывает лишь набухание целлюлозы (Кнехт). По Вьелью азотная кислота уд. веса 1,442 (74,8%) не дает продуктов, содержащих азот, тогда как азотная кислота уд. веса 1,450 (77,2%) этерифицирует почти половину гидроксильных групп, а азотная кислота уд. веса 1,502 (95%) этерифицирует 11 гидроксильных из 12 в $(C_6H_{10}O_5)_4$. Скорость нитрации сильно возрастает с увеличением концентрации кислоты — высшие степени нитрации достигаются гораздо быстрее, чем низшие.

Количество серной кислоты. Так как серная кислота связывает воду, выделяющуюся при этерификации целлюлозы, то прибавление ее передвигает равновесие в сторону образования тринитрата и тем самым повышает содержание азота в конечном продукте. По Лунге количество H_2SO_4 большее трехкратного (по отношению к количеству HNO_3) бесполезно, так как реакция замедляется и понижается содержание азота в конечном продукте. По мнению Кросса и Бивена H_2SO_4 образует промежуточные сернокислые эфиры целлюлозы, которые превращаются в нитраты при действии HNO_3 .

Влияние воды. С уменьшением количества воды в нитрующей смеси возрастает содержание азота в конечном продукте, причем играет роль содержание воды не только в свежей нитрующей смеси, но и в отработавшей, так как реакция нитрования — обратимая, как всякая реакция этерификации. Если желают получить высшие продукты нитрации (пироксилин с содержанием N от 13,0 до 13,5%), то применяют безводные кислоты (например 1 ч. HNO_3 и 3 ч. H_2SO_4), при приготовлении же продуктов с меньшим содержанием N (коллодионная вата, сод. 11—12% N) берут смесь, содержащую 18—19% воды (1 ч. HNO_3 , 3 ч. H_2SO_4 , 1 ч. воды).

Влияние количества нитрующей смеси. Так как на степень нитрации влияет, главным образом, конечная концентрация ванны, то весьма важно применять такое количество нитрующей смеси, которое предохраняло бы ее от чрезмерного истощения HNO_3 и от разбавления водой, выделяющейся при реакции. При нитрации в горшках берут, примерно, 70-кратное количество нитрующей смеси (по отношению к весу целлюлозы).

Влияние температуры. С повышением температуры увеличивается скорость реакции и быстро возрастает количество веществ, растворимых в нитрующей смеси (образование продуктов гидролиза целлюлозы и продуктов их окисления азотной кислотой), а также меняются и физические свойства продуктов нитрования, — в зависи-

мости от прогрессирующей диссоциации частиц целлюлозы (уменьшение коэффициента γ) получают продукты менее вязкие и более легко растворимые; обычно производят нитрацию при температуре, не превышающей 30°; продолжительность нитрации (в горшках) достигает 1½—2 часа.

Свойства исходной целлюлозы тоже оказывают заметное влияние на ход нитрации и на свойства получаемых продуктов; хлопковая целлюлоза в виде бумаги или тряпок нитруется легче, чем сам хлопок. При том же составе нитрующей смеси древесная целлюлоза нитруется менее полно, чем хлопковая целлюлоза, и дает в результате продукты сравнительно худшего качества — менее стойкие (отчего зависит малая пригодность их к выделке бездымных порохов) и менее вязкие, не дающие хороших фибл и нитей.

По старым воззрениям, различным степеням нитрования соответствуют определенные химические соединения, состав которых выражали, кладя в основу молекулу целлюлозы $(C_6H_{10}O_5)_4$ с 12 гидроксильными группами; различали 9 нитроцеллюлоз, в которых содержалось от 4 до 12 нитрогрупп. Однако Швальбе указал на полную произвольность такой гипотезы, так как нет уверенности в том, что различные изолированные продукты являются химическими индивидуумами, а не смесями. Дюкло и Вольман (1920 г.) установили например неоднородность препаратов в смысле вязкости: они подвергали раствор нитроцеллюлозы в ацетоне дробному осаждению водой и получили фракции с совершенно различной вязкостью (соотношение 1:46). Можно достигнуть разделения также с помощью ультрафильтров: в одном и том же препарате присутствуют мицеллы различной величины; определения вязкости дают поэтому лишь средние величины.

Герцог¹ подверг рентгеноскопическому исследованию нитраты целлюлозы с различным содержанием азота; во всех случаях наблюдались интерференционные явления, характерные для тринитрата целлюлозы. Герцог выводит заключение, что продукты различной степени нитрования целлюлозы являются главным образом смесями тринитрата с различными количествами неизменившейся целлюлозы. Параметры элементарного параллелепипеда тринитрата целлюлозы, по измерениям Герцога: $a = 14,75$; $b = 10,30$; $c = 7,88$ Å; элементарное тело содержит 4 группы $C_6H_7O_2(ONO_2)_3$.

Таким образом в настоящее время можно считать вполне установленным, что единственным, вполне определенным веществом в ряду продуктов нитрования целлюлозы является ее тринитрат,² все же прочие представляют собою весьма сложные смеси. В нижеследующей таблице приведены данные процентного содержания N в различных продуктах нитрования целлюлозы, об их растворимости и главнейших практических применениях.

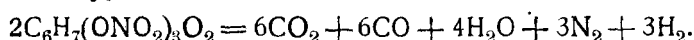
¹ Herzog, Naray-Szabo, C., 1928, I, 1142.

² Да и то с ограничениями, которые вносит в понятие об однородности препаратов производных целлюлозы теория строения целлюлозы К. Мейера и Марка (см. ниже) — в смысле различной длины цепей и различного числа цепей в мицеллах.

| Содержание азота (в проц.) | Растворители | Применения |
|----------------------------|--|--|
| 13,0—13,5 11,8—12,3 | Ацетон Эфиры уксусной кислоты, CH_3CO , ацетон, смесь спирта с эфиром | Бездымный порох Лаки, искусственная кожа, filmy |
| 11,2—11,7 | Смесь спирта с эфиром, CH_3CO , этилацетат и ацетон | Искусственный шелк, лаки, filmy |
| 10,7—11,2 | Смесь спирта с камфорой | Целлюлоид |

Тринитрат целлюлозы, пироксилин,¹ представляет собой волокнистую массу, сохранившую структуру исходного материала. Он применяется в военном деле в качестве как бризантного взрывчатого вещества (влажным прессованным пироксилином наполняют гранаты и головки торпед и из него же изготовляют шашки для подрывных работ), так и метательного взрывчатого вещества (бездымный порох).

Пироксилин детонирует при действии запала из гремучей ртути, разлагаясь по уравнению:



Для замедления взрыва пироксилина и превращения его в метательное взрывчатое вещество соответственным образом изменяют его физические свойства; с этой целью желатинируют пироксилин смесью спирта и эфира, или ацетоном, или уксусноэтиловым эфиром, и из полученной пластической массы выдавливают ленты или трубки—бездымный хлопчатобумажный порох. При приготовлении пороха для тяжелых орудий пироксилин желатинируют нитроглицерином, прибавляя для стойкости дифениламин, вазелин и т. п.; это так называемые нитроглицериновые сорта бездымного пороха—кордит, баллистит и др.; они сообщают снарядам большую начальную скорость, но разрушительно действуют на канал орудия, вследствие высокой температуры газов, развивающихся при горении заряда.

Большие количества нитроцеллюлозы идут на приготовление быстро высыхающих дешевых и прочных лаков; при этом пользуются возможно менее вязкими и возможно более концентрированными растворами нитроцеллюлозы, с целью уменьшить число наносимых слоев. В автомобильной промышленности лаки эти все больше вытесняют обычные масляные. В САСШ продукция нитроцеллюлозных лаков возросла с 18 000 м³ в 1924 г. до 185 000 м³ в 1928 г.

О применении коллоидной ваты в промышленности искусственного волокна—см. ниже в главе об искусственном шелке.

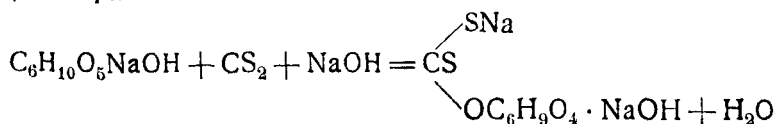
Целлюлоид, изобретенный в 1867 г., представляет собой бесцветную, прозрачную, эластичную массу, из которой выделяют всевозможные предметы и кинематографические filmy; он заменяет

¹ Пироксилин был открыт немецким химиком Шенбейном в 1846 г. бездымный порох—французом Вьейлем (Vieille) в 1886 г.

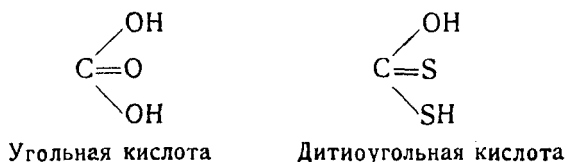
во многих изделиях рог, слоновую кость, черепаху. Целлюлоид получается желатинированием коллодионной ваты смесью камфоры и спирта и прессованием горячей массы; при прибавлении соответствующих красок получается окрашенная масса. Главный недостаток целлюлоида — его огнеопасность, бывшая уже причиной множества трагических случаев, что заставляет искать более безопасной замены целлюлоида, например пластическими массами, в состав которых входят ацетаты целлюлозы.

Коллодий получается растворением коллодионной ваты в смеси спирта и эфира; при испарении растворителя остается тонкая пленка нитроцеллюлозы, чем и пользуются для различных целей, например для закрытия ран в хирургии, для приготовления ультрафильтров¹ и т. д.

Ксантогенаты целлюлозы, вискоза. Кросс, Бивен и Бидл получили в 1892 г. ксантогенат целлюлозы, действуя сероуглеродом на алкалицеллюлозу; они формулировали реакцию следующим образом:



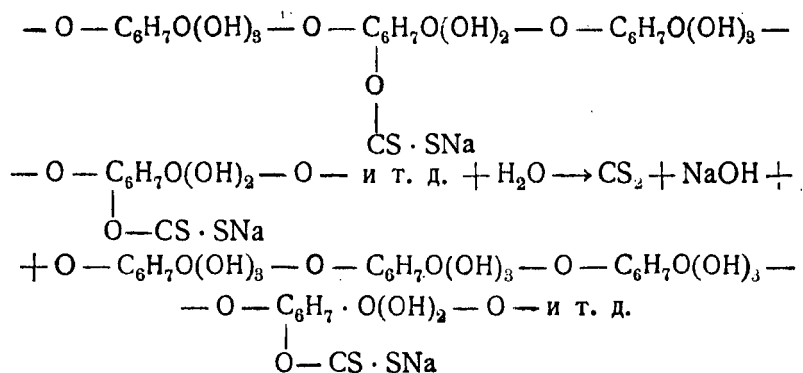
Но в новейшее время доказано,² что первоначальный продукт реакции имеет другой состав, именно: $\text{NaS} \cdot \text{CS} \cdot \text{OC}_6\text{H}_9\text{O}_4$. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, соответствующий составу алкалицеллюлозы $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2\text{NaOH}$. Ксантогенат целлюлозы является эфиром Na-соли ксантогеновой или дитиоугольной кислоты:



При растворении ксантогената целлюлозы в слабом (7%) растворе NaOH образуется густая вязкая жидкость, так называемая вискоза. При стоянии вискозы в течение нескольких дней с ксантогенатом происходят постепенные, но глубокие изменения как в смысле химического состава, так и в коллоидальных свойствах; с течением времени идет прогрессирующий гидролиз ксантогената, сопровождающийся постепенным отщеплением CS_2 и NaOH, соответственно чему уменьшается содержание связанных S и Na. Если положить в основу теорию строения целлюлозы К. Мейера и Марка (см. ниже, в главе о строении целлюлозы), то можно представить этот процесс (так называемое созревание вискозы) как постепенное отщепление остатков дитиоугольной кислоты из длинных цепей, состоящих из остатков глюкозы:

¹ Malfitano, C. r., 139, 1221 [1904]. Zsigmondy, Wilke-Dörfurt, Galeski, B., 45, 579 [1912].

² См. напр. Lieser, Cellulosechemie, 10, 156 [1929], A., 470, 104 [1929].



С уменьшением содержания в цепях солеобразующих групп — CS, SNa, уменьшается растворимость ксантогената, он все легче коагулируется при действии электролитов и в конце концов, чрез 6—10 дней, происходит свертывание вискозы с выделением геля, состоящего, главным образом, из регенерированной целлюлозы и содержащего лишь незначительное количество связанных S и Na; полное регенерирование целлюлозы завершается уже в твердой фазе. При действии кислот, например, раствора H_2SO_4 , разложение вискозы идет почти моментально и получается гидратцеллюлоза. Вискоза применяется в качестве прядильного раствора при приготовлении искусственного шелка по вискозному способу (см. ниже).

Простые эфиры целлюлозы. Весьма важными для суждения о строении целлюлозы оказались продукты ее метилирования. Ирвин,¹ после 14-кратного метилирования целлюлозы диметилсульфатом и NaOH, получил продукт, содержащий три метильных группы, нерастворимый в воде и имеющий состав $[C_6H_7O_2(OCH_3)]_3x$.

Исходя из целлюлозы А, Гесс² получил, метилируя в возможно мягких условиях (вместо NaOH он брал, например, гидрат окиси бария), продукт, содержавший немного меньше метильных групп, чем нужно для триметилцеллюлозы (42—43% метоксилов вместо 45,6%). Метилат Гесса, в отличие от продукта Ирвина, легко растворяется в холодной воде; очевидно он ассоциирован в меньшей степени, соответственно тому, что целлюлоза А менее ассоциирована, чем обычная целлюлоза, она растворяется например в 2-н растворе едкого натра. Водный раствор метилата Гесса вращает влево: $[\alpha]_D = -18,4^\circ$. О продуктах гидролиза метилированной целлюлозы см. ниже.

Гесс получил триметилцеллюлозу в хорошо сформированных иглах; он очищал сырой продукт, осаждая его петролевым эфиром из бензольного раствора, и кристаллизовал из смеси спирта и хлороформа. Криоскопическое определение молекулярного веса в безводной уксусной кислоте указывает на триметилглюкозан; с течением времени в растворах наблюдается ассоциация. К этим определениям мол. веса следует, однако, относиться с большой осторожностью (см. выше, стр. 202). Гессу³ удалось также приготовить

¹ Irvine, Hirst, Soc., 123, 518 [1923].

² Hess, Pichlmayer, A., 450, 29.

³ Hess, Müller, A., 455, 209.

кристаллическую триэтилцеллюлозу; он этилировал целлюлозу диэтилсульфатом в присутствии NaOH и кристаллизовал полученный продукт из бензола.

Хейзер¹ нашел, что полное метилирование целлюлозы достигается гораздо скорее, если исходить из ее ацетатов: при действии NaOH ацетильные группы отщепляются и освобождающиеся гидроксилы целлюлозы легче метилируются в состоянии выделения. Он определял молекулярный вес продуктов метилирования различных сортов целлюлозы криоскопически (в водных растворах); с целлюлозой хлопка получились результаты, указывающие на ее мол. вес 6000—8000, с целлюлозой, регенированной из раствора в реактиве Швейцера—3000—4000, с вискозным шелком—2300, с гидроцеллюлозой—800—2600, с целлюлозой А—2200, с целлодекстринами—900. Заметим, что числа эти не могут иметь абсолютного значения—они указывают лишь на степень диссоциации или деструкции сложного комплекса целлюлозы или ее дериватов в условиях опытов Хейзера.

В новейшее время пытаются применить в технике простые эфиры целлюлозы для изготовления лаков, пластических масс, пленок и искусственного шелка, но опыты повидимому не вышли еще из стадии лабораторной разработки вопроса, хотя взято уже не мало патентов в этой области.²

С. ИСКУССТВЕННЫЙ ШЕЛК.³

Производство искусственного шелка началось в 1884 г., когда Шардоннэ устроил первую в мире фабрику искусственного шелка (нитратного) во Франции (в Безансоне). Другие два способа производства (вискозный и медноаммиачный) начали применяться в фабричном масштабе примерно с 1900 г., тогда как ацетатный шелк является уже продуктом позднейшего (послевоенного) времени. Вообще нужно заметить, что промышленность искусственного шелка особенно быстро начала развиваться именно в послевоенное время. Следующая таблица дает представление о развитии этой отрасли промышленности в различных странах, являющихся главными производителями искусственного шелка (продукция дана в тоннах):

| | 1913 | 1923 | 1926 | 1929 |
|-----------------------------------|--------|--------|---------|---------|
| САСШ | 700 | 16 000 | 28 400 | 54 800 |
| Италия | 150 | 5 000 | 15 900 | 26 500 |
| Англия | 3 000 | 8 000 | 11 600 | 24 000 |
| Германия | 3 500 | 6 500 | 11 800 | 20 000 |
| Франция | 1 500 | 3 500 | 7 900 | 17 000 |
| Общая мировая продукция | 12 000 | 47 500 | 104 000 | 182 600 |

¹ Heuser, Hiemer, Cellulosechemie, 6, 101, 125, 153. С., 1926, I, 1391.

² См. напр. С., 1928, II, 1616; С., 1929, I, 955, 1528, 1678, 3161; С., 1929, II, 111 и др.

³ Производству искусственного шелка посвящены следующие книги: Фауст. Искусственный шелк. Госиздат 1930 г. Герцог. Искусственный шелк, Гостехиздат 1929 г. Вурц. Фабрика вискозного шелка. Гостехиздат 1929 г. (первые три книги—перевод с немецкого). Кичис и Рязов. Производство вискозного шелка. Гостехиздат 1930 г. Разумеев. Искусственный вискозный шелк. Научное хим.-техн. изд. 1929 г.

Продукция искусственного шелка уже давно оставила за собою производство натурального шелка (53 000 т в 1929 г.), но все еще несравненно меньше хлопка (5 000 000 т в 1927 г.), шерсти (1 852 000 т в 1927 г.), льна (578 000 т в 1927 г.) и джута (1 534 000 т в 1927 г.). Но несомненно, что благодаря своей невысокой цене (в несколько раз дешевле натурального шелка, дешевле шерсти, но пока все еще дороже хлопка), хорошему качеству и универсальности применения искусственный шелк в будущем займет выдающееся положение среди других текстильных волокон.

В современной технике пользуются несколькими способами производства искусственного шелка; все они могут быть подразделены на две группы: 1) целлюлоза сначала превращается в растворимые производные, в ходе производства эти промежуточные соединения разлагаются и получается нить, состоящая из регенерированной целлюлозы (гидратцеллюлозы); сюда относятся: нитратный, вискозный и медноаммиачный шелк; 2) целлюлозу превращают в эфиры и готовая нить состоит из этих эфиров, целлюлоза уже не регенерируется; сюда относится ацетатный шелк.

Эти четыре способа конкурируют между собою, причем, как это можно видеть из приводимой ниже таблички (в процентах), в количественном отношении на первом месте стоит в настоящее время вискозный шелк, как вполне доброкачественное и наиболее дешевое искусственное волокно.

| | 1909 г. | 1924 г. | 1929 г. ¹ |
|-------------------------------|---------|---------|----------------------|
| Нитратный шелк | 48 | 7,8 | 3,4 |
| Медноаммиачный шелк | 36 | 1,4 | 4,0 |
| Вискозный шелк | 16 | 88 | 86,7 |
| Ацетатный шелк | — | 2,8 | 5,9 |

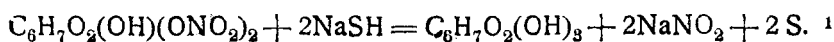
Производство нитратного шелка неуклонно падает вследствие экономической невыгодности его и сохраняется еще в некоторых странах, главным образом лишь из-за военных соображений.

Рассмотрим, в самых общих чертах, методы фабрикации искусственного шелка.

1) Нитратный способ. Коллодионную вату, полученную нитрованием линтера (см. выше, стр. 204), растворяют в смеси спирта и эфира (4:6) при 15—18° в аппаратах с мешалками и полученный раствор (коллодий), содержащий 15—18% нитроцеллюлозы, тщательно фильтруют несколько раз под сильным давлением (40—60 ат.). Полученный прядильный раствор после некоторого вызревания (стояние в котлах для выделения пузырьков воздуха, захваченных коллодием) поступает на прядильные машины, устроенные по принципу сухого прядения: через капиллярные стеклянные трубки (фильеры) раствор выдавливается на воздух, растворитель испаряется (пары спирта и эфира уносятся вентилятором, вместе с воздухом, в спе-

¹ По данным из Rayon Record от 2 февраля 1930 г.

циальные приспособления, в которых они улавливаются и регенерируются), причем каждая тонкая струйка прядильного раствора пре-
 вращается в элементарную нить, состоящую из нитроцеллюлозы; 20, 30 или большее число элементарных нитей соединяются в одну
 общую нить, которая наматывается на бобины; за прядением сле-
 дуют дальнейшие операции: кручение, разматывание в мотки, денит-
 рование, промывка, отжим в центрофугах и сушка. Денитрование,
 или регенерирование целлюлозы, необходимо в виду огнеопасности
 нитратов целлюлозы; операция эта выполняется обычно обработкою
 2,5-процентным раствором NaSH при 35—38°:



2) Медноаммиачный способ. Исходным материалом слу-
 жит очищенный и отбеленный линтер; его размалывают на гол-
 ландере с водою и смешивают с $\text{Cu}(\text{OH})_2$, полученным осаждением
 раствора медного купороса едким натром; полученную массу отжи-
 мают гидравлическим прессом, измельчают и медленно вносят за-
 тем в аммиачную воду (25% NH_3), помещенную в котле с мешалкою.
 Жидкость разбавляют затем раствором NaOH и NH_3 до желаемого
 содержания целлюлозы (7—8%), многократно фильтруют и удаляют
 из нее пузырьки воздуха, мешающие прядению, эвакуированием. Пря-
 дильный раствор подается затем на прядильные машины, снабженные
 фильтрами из Ni (металлические колпачки, вроде наперстков, с рядом
 отверстий); первой осадительной ванной служит циркулирующая теплая
 вода (30—40°), в которой коагулирование происходит постепенно, что
 позволяет вести процесс прядения со значительной вытяжкой, — ско-
 рость навивания нити значительно превышает скорость подачи ее
 фильтрами, и благодаря этому происходит значительное утонение
 нитей и является возможность получения высокосортного тонко-
 волокнистого шелка, приближающегося по своим качествам к на-
 туральному шелку. Окончательное регенерирование целлюлозы про-
 исходит при пропускании нити через вторую осадительную ванну
 (слабая серная кислота). Последние следы меди удаляются промыв-
 кою 1-процентной соляной кислотой. Для удешевления производства
 технологический процесс организуется таким образом, что полу-
 чается обратно большая часть Cu .

3) Вискозный способ. Исходным материалом служит суль-
 фитная древесная целлюлоза хорошего качества (о предъявляемых
 к ней требованиях упомянуто выше, на стр. 188) поступающая на фа-
 брики в виде листов картона. Прежде всего ее сушат до опреде-
 ленного содержания влаги (5—6%), затем подвергают мерсеризации
 погружением в 18—19-процентный раствор NaOH с последующим
 отжимом на гидравлическом прессе (примерно до тройного веса,
 сравнительно с сухой целлюлозой). Полученную алкалицеллюлозу
 измельчают до легких хлопьев на специальных машинах, после
 чего она подвергается вызреванию в закрытых железных ящиках
 в особом изолированном помещении со строго-контролируемой тем-

¹ Nadai, C., 1929, I, 324.

пературой (23°). Процесс вызревания щелочной целлюлозы состоит в уменьшении степени ассоциации ее элементарных молекул (уменьшение коэффициента y); операция эта необходима для последующего получения прядильного раствора надлежащей вязкости.

Вызревшая щелочная целлюлоза поступает в так называемое ксантатное отделение, где производится ее превращение в ксантогенат (см. выше, стр. 207). Операция эта выполняется в так называемых баратах больших, медленно вращающихся барабанах, через пустотелые оси которых вводится отмеренное количество CS_2 (примерно 30—40% от веса целлюлозы). Процесс закончен (через 2—3 часа), когда содержимое барата превратится в оранжевую массу,

растворяющуюся в воде без остатка. Полученный таким образом ксантогенат растворяют в слабом растворе $NaOH$ (прядильный раствор должен содержать 6—7% целлюлозы и 7% $NaOH$) в аппарате, снабженном мешалкою. Раствор ксантогената (вискоза) поступает затем в так называемый вискозный погреб, в котором происходит очистка и окончательное вызревание прядильного раствора; вискоза проходит ряд котлов, из которых эвакуируют воздух для удаления из нее пузырьков воздуха, мешающих

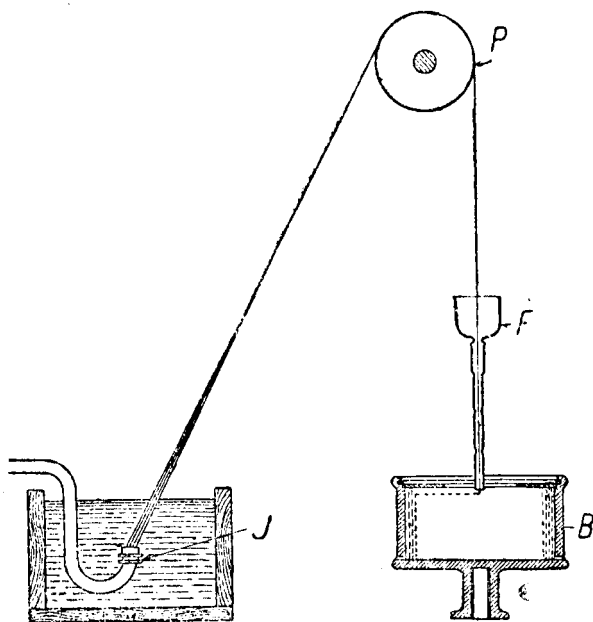


Рис. 11.

прядению; при передавливании (сжатом воздухом) из одних котлов в другие вискозу пропускают несколько раз (3—4, даже 5 раз) через фильтрпрессы. В вискозном погребе тщательно поддерживается постоянная температура (15°) и вызревание длится 3—4 дня. О химических процессах, протекающих при вызревании вискозы, было уже упомянуто выше, на стр. 207.

Одновременно меняются и коллоидальные свойства вискозы: ее вязкость сначала уменьшается, затем начинает увеличиваться; процесс вызревания доводят до получения прядильного раствора с наиболее благоприятною вязкостью.

Вискозный шелк прядут по мокрому способу — образование нити происходит в осадительной ванне, содержащей в растворе Na_2SO_4 , коагулирующий вискозу и серную кислоту, разлагающую ксантогенат, причем регенерируется целлюлоза — получается нить, состоящая из гидратцеллюлозы.

Рис. 11 схематически изображает процесс мокрого прядения на машинах центрофугального типа, весьма распространенного в настоящее время.

Прядильный раствор выдавливается через ряд отверстий (диам. 0,1 мм), проделанных в золотом или платиновом колпачке (фильере), укрепленном на конце свинцовой трубки (червяка), подводящей вискозу; маленький, тщательно сделанный насос (не видный на схеме) подает в единицу времени строго определенный объем прядильного раствора. Фильера погружена в осадительную ванну, имеющую вид корыта или желоба, расположенного вдоль машины. Жидкость осадительной ванны подогрета до 45° и все время циркулирует. Образующаяся нить, состоящая из 20—30 отдельных элементарных волокон (по числу отверстий в фильере), проводится сначала вверх, перекидывается через вращающийся ролик *P*, затем через стеклянную воронку опускается вниз внутрь быстро вращающейся (5 000—6 000 и более оборотов в минуту) алюминиевой кружки (горшка) *B*, насаженной на веретено, приводимое в движение небольшим быстроходным индивидуальным электромотором. Центробежная сила отбрасывает поступающую нить к стенкам центрофуги, причем она укладывается правильными витками, образуя так называемый кулич; одновременно происходит и скручивание нити вследствие быстрого вращения кружки.

С прядильных машин куличи переносятся на мотальные машины, на которых искусственный шелк разматывается в мотки. Шелк в мотках подвергается целому ряду последовательных операций: промывке десульфированию (удаление серы, оседающей на поверхности волокон при разложении вискозы в осадительной ванне) раствором Na_2S , промывке, отбелке, промывке, мыловке, отжиму на центрофуге, сушке, сортировке, упаковке.

Вискозный шелк—наиболее дешевый, так как исходный материал (сульфитная целлюлоза) примерно в вдвое дешевле линтера, применяемого при всех других способах; химические реагенты, применяемые при вискозном методе (NaOH , CS_2 , H_2SO_4 и др.), тоже дешевы и легко доступны. Качество вискозного шелка неуклонно повышается в связи с различными усовершенствованиями технологических процессов.

4) Ацетатный способ. О химизме получения первичных и вторичных ацетатов целлюлозы было уже сказано выше (стр. 202), технологический же процесс ведется следующим образом: очищенный и отбеленный линтер подвергают ацетилованию—обработке смесью уксусного ангидрида, уксусной кислоты и небольшого количества (несколько %) серной кислоты, при энергичном перемешивании в течение 4—7 часов при обыкновенной температуре. Затем прибавляют уксусную кислоту и 10%-й раствор серной кислоты и перемешивают в течение 4—5 ч. при $40\text{--}50^{\circ}$ (превращение первичного ацетата во вторичный). Ацетат осаждается из реакционной смеси прибавлением большого количества воды, затем его промывают, отжимают на центрофуге и сушат (при 40°). Из 100 кг линтера получают 135—140 кг ацетата, содержащего 52—54% связанной уксусной кислоты.

Сухой ацетат растворяют в ацетоне (с прибавлением спирта, бен-

зола и других веществ) в больших котлах с мешалками; полученный 15—20-процентный раствор несколько раз фильтруют, дают постоять для удаления пузырьков воздуха и затем подают на прядильные машины, устроенные по принципу сухого прядения (см. выше, при нитратном способе); с этих машин сразу получают готовый продукт, не требующий никакой дополнительной обработки.

Ввиду высоких качеств ацетатного шелка (красивый вид, нечувствительность к воде и т. п.) производство его сильно развивается в последнее время; препятствием являются дороговизна исходных материалов (линтера, уксусного ангидрида, уксусной кислоты, ацетона и др.) и различные технологические трудности производства, преодолеть которые не удалось вполне еще и до сего времени.

Д. СТРОЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ.

Еще в половине XIX века известный ботаник Нэгели, основываясь на изучении оптических свойств растительных волокон с помощью поляризационного микроскопа, вывел заключение, что, не-



Рис. 12.

смотря на коллоидальные свойства целлюлозы, мельчайшие частицы ее (мицеллы), размер которых лежит за пределами микроскопической видимости, кристалличны (в настоящее время эти частицы часто называют кристаллитами). Явления набухания и растворения зависят от проникновения частиц растворителя между отдельными мицеллами, от разъединения их; в коллоидальных растворах мы имеем отдельные мицеллы; по новейшим представлениям коллоидальное растворение целлюлозы — не что иное, как безграничное набухание.

Экспериментально доказать кристалличность целлюлозы удалось лишь значительно позднее: в 1893 г. Джильсон наблюдал образование кристаллических скоплений в растительных клетках (свеклы) после обработки их щелочами (удаление содержимого клеток), эфиром (удаление жиров и воска), раствором Швейцера (12 часов), аммиачной водой и дистиллированной водой. Под микроскопом ясно видны сферокристаллы (рис. 12), показывающие двойное лучепреломление и дающие характерные цветные реакции, свойственные целлюлозе.¹

Химики не обратили, однако, должного внимания на открытие Джильсона и продолжали трактовать целлюлозу как типичное аморфное вещество, пока рентгеноскопические исследования последних лет² не убедили всех в кристалличности природной целлюлозы.

¹ Рис. 12—15 взяты из книги Гесса. *Die Chemie der Cellulose*.

² Рентгеноскопические исследования позволяют определить: 1) скрытую кристалличность, 2) кристаллографическую систему, 3) абсолютные размеры элементарного параллелепипеда, 4) число групп $C_6H_{10}O_5$, заключающихся в нем.

Мы упоминали также (стр. 188), что в одном случае Гессу удалось получить целлюлозу даже в явных кристаллах.

Рис. 13 (стр. 216—217) представляет типичную рентгенограмму, характерную для природных волокон целлюлозы.

Интерференционные явления ясно указывают на то, что отдельные кристаллиты определенным образом ориентированы в пространстве, расположены параллельными рядами вдоль оси волокон. В волокнах вискозного шелка кристаллиты расположены беспорядочно и характер рентгенограммы уже иной (рис. 14, стр. 216—217).

Если прядение ведется с сильной вытяжкой, то кристаллиты отчасти ориентируются вдоль оси волокон; с медноаммиачным шелком получаются интерференционные явления, приближающие его рентгенограмму (рис. 15, стр. 216—217) к рентгенограммам природных волокон.

По наблюдениям Гесса вся без исключения природная целлюлоза кристаллична, аморфная может быть получена лишь искусственным путем, например денитрованием нитратов целлюлозы раствором сернистого аммония, но и она превращается в кристаллическую после растворения в реактиве Швейцера и последующего осаждения из этого раствора.

Мы уже упоминали (стр. 153) про коренную эволюцию взглядов на строение высших углеводов, которая совершалась на наших глазах за последние годы. Мы приводили также схематическую формулу целлюлозы $[(C_6H_{10}O_5)_x]_y$, где x —коэффициент полимеризации (выражение, стоящее в прямых скобках—элементарная молекула целлюлозы), а y —коэффициент ассоциации.

За небольшие размеры элементарных молекул целлюлозы (коэффициент x —небольшой) говорят следующие факты, с которыми мы уже познакомились в предыдущем изложении: 1) кристалличность самой целлюлозы, ее ацетатов и метилатов, 2) небольшие размеры элементарных параллелепипедов, в которых помещается не больше 4—8 остатков глюкозы, 3) деполимеризация (или уменьшение степеней ассоциации) целлюлозы и ее производных, при различных физико-химических процессах, до отдельных молекул $C_6H_{10}O_5$, например при растворении целлюлозы в реактиве Швейцера (по данным Гесса), при нагревании ацетатов целлюлозы (по данным Прингсгейма) и т. д.

С другой стороны, имеются наблюдения, говорящие против такого представления о строении целлюлозы; на существование длинных цепей, состоящих из остатков глюкозы, соединенных между собою

5) расположение и связь групп в элементарных параллелепипедах, 6) размеры кристаллита или мицеллы, 7) длину полимеризованных молекул, 8) тип и степень ориентации мицелл по отношению к оси волокон, 9) наличие физических или химических изменений, происшедших с волокнами целлюлозы при каких либо воздействиях. Все эти данные дают богатый материал для суждения о строении целлюлозы, что и нашло отражение в новейших теориях (напр. К. Мейера и Марка). Раньше же, при установлении структурных формул целлюлозы, приходилось довольствоваться лишь чисто-химическими данными, притом весьма немногочисленными; напомним вкратце главные из них: 1) получение d -глюкозы, при полном гидролизе целлюлозы, со 100-процентным выходом, 2) получение 50—60% целлобиозы при ацетоллизе, 3) образование одной 2, 3, 6-триметилглюкозы при гидролизе триметилцеллюлозы, 4) присутствие в целлюлозе $3(OH)$, считая на группу $C_6H_{10}O_5$, 5) отсутствие активных карбональных групп.

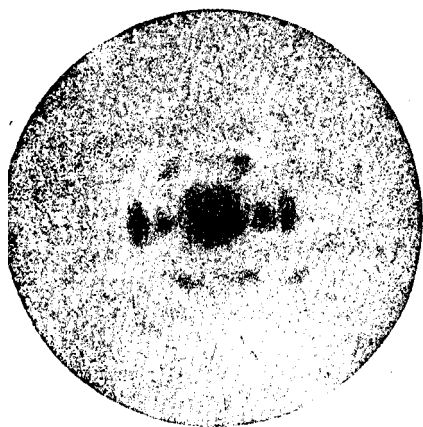


Рис. 13.

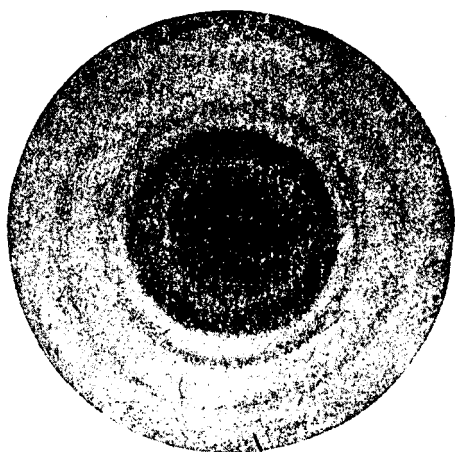


Рис. 14.

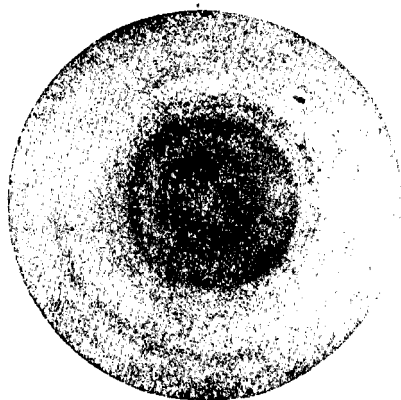
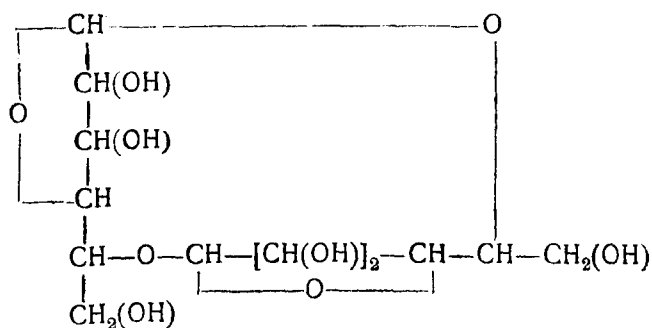
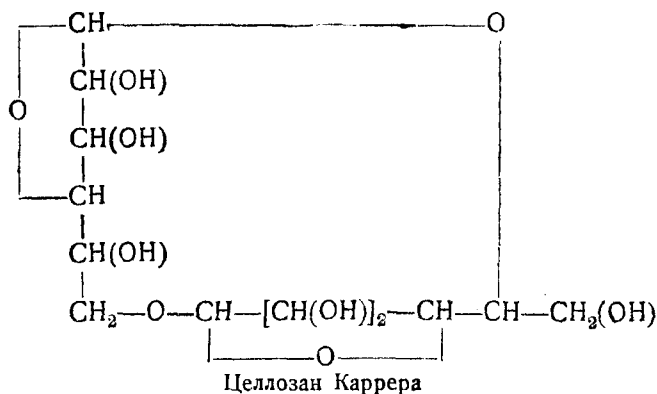


Рис. 15.

Как на сходные процессы Гесс указывает на реверсию при действии кислот на монозы (изомальтоза Э. Фишера) и на образование дисахаридов из глюкозанов.¹

В последнее время Гесс² придает значение нахождению хитозы (целлохитозы) среди продуктов ацетолиза целлюлозы (см. выше, стр. 198), ее образование указывает, по его мнению, на своеобразную конфигурацию целлюлозы, несходную с конфигурацией глюкозы и целлобиозы.

Каррер³ и Прингсхейм⁴ считают за элементарную молекулу целлюлозы ангидрид биозы, придавая ему различное строение (коэффициент $x=2$).



Структурные формулы эти были составлены, когда еще принимались бутиленоксидные мостики в молекулах глюкозы (см. выше, стр. 44); формула Каррера, кроме того, не соответствует тому факту, что при гидролизе триметилцеллюлозы получается лишь 2, 3, 6-триметилглюкоза.

Ирвин предлагает для элементарной молекулы целлюлозы формулу ангидротрисахарид (коэффициент $x=3$), основываясь на том, что при гидролизе полученной им триметилцеллюлозы действием метило-

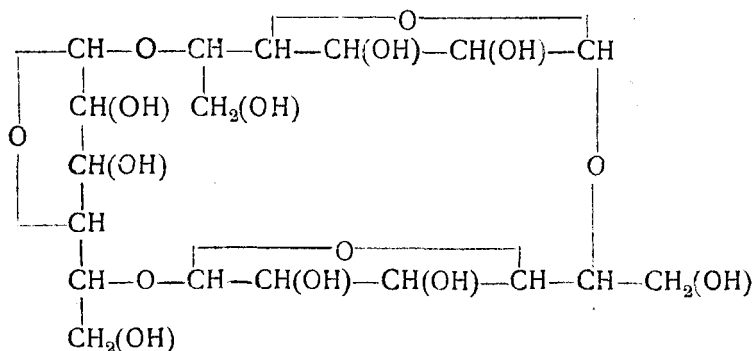
¹ Pictet, *Helv.*, 4, 788 [1921]; 6, 617 [1923].

² Hess B., 62, 924 [1929].

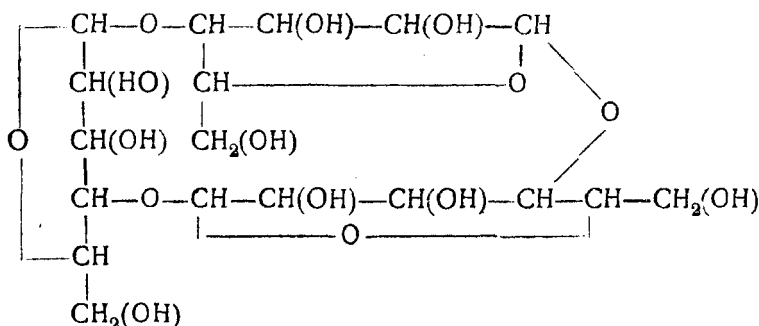
³ Karrer, Smirnoff, *Helv.*, 5, 187 [1922].

⁴ H. Pringsheim, *Die Polysaccharide*, 2. Auflage, стр. 224.

вого спирта и HCl с количественным выходом образуется смесь α - и β -метилгликозидов 2, 3, 6-триметилглюкозы.



Ввиду выяснившейся в настоящее время амиленоксидной структуры глюкозы формула эта должна быть изменена соответствующим образом:



Формула эта объясняет, почему при гидролизе метилированной целлюлозы образуется одна 2, 3, 6-триметилглюкоза, а также и то, почему выходы целлобиозы не превышают 66% теории; если бы в основе целлюлозы лежал ангидродисахарид Каррера или Прингс-хейма, то следовало бы ожидать выходов целлобиозы до 100%. Формула Ирвина хорошо согласуется также и с образованием про-целлозы Бертрана (см. выше, стр. 134).

Шорджер¹ и Грей² полагают, что в основе целлюлозы лежит ангидротетрасахарид $(C_6H_{10}O_5)_4$ (коэффициент $x=4$), формулируя его различным образом.

Как мы уже отмечали выше, К. Мейер и Марк³ принимают, в противоположность с воззрениями Гесса, Ирвина и других химиков, отстаивающих простые элементарные молекулы целлюлозы, существование в молекуле целлюлозы очень длинных нитевидных цепей, состоящих из остатков глюкозы (или целлобиозы), расположенных

¹ Shorger, Ind. and Eng. Chem., 16, 1274 [1924].

² Gray, Ind. and Eng. Chem., 18, 811 [1926].

³ К. Meyer, Mark, B., 61, 593 [1928]. К. Meyer, Z. ang. Ch., 41, 935 [1928]. Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 2, 115 [1929]. Mark, Hengstenberg, Ztschr. Krystallogr., Mineral., 69, 271 [1928].

вдоль оси волокна и глюкозидоподобно соединенных друг с другом кислородными мостиками (главным сродством); отдельные остатки глюкозы лежат вдоль оси, служащей им диагональной винтовой осью. Параллельно расположенные цепи соединены друг с другом ассоциационными (мицеллярными) силами и образуют кристаллиты или мицеллы, из которых построена природная целлюлоза; каждый кристаллит состоит из пучка в 40—60 цепей, содержащих каждая примерно по 60—100 остатков глюкозы (коэффициент $x = 60—100$). Ассоциация зависит, по воззрениям Мейера, от присутствия многочисленных гидроксильных групп в соседних параллельных цепях; он оценивает приблизительно мицеллярные силы в цепях из 60 остатков глюкозы в 1 500 000 калорий. У мицелл с очень длинными цепями наблюдается нерастворимость и большая механическая прочность, как например у природной целлюлозы; в случае более коротких цепей, например, у продуктов деструкции целлюлозы, связь менее прочная; при еще более коротких цепях (в мицеллах мыла и красок) устанавливается уже равновесие между коллоидальными мицеллами и отдельными молекулами.

Для характеристики мицеллярных соединений важны два фактора: средняя величина мицелл и тот предел, в котором колеблется эта величина. Нельзя идентифицировать мицеллярные соединения, основываясь на тождестве какого-нибудь одного свойства, например на одинаковой вращательной способности или на одинаковых рентгенограммах; даже при совпадении многих признаков можно говорить лишь о сходстве, но не о тождестве этих гетерогенных веществ. Отсюда ясна возможность бесконечного разнообразия мицеллярных соединений.

Мейер считает кристаллические ацетаты и метилаты целлюлозы, полученные Гессом, за производные продуктов распада молекулы целлюлозы, — при их образовании происходит расщепление длинных цепей.

По мнению Мейера, понятие о химической молекулы вообще неприменимо к мицеллярным соединениям; не целесообразно применять его к отдельным цепям, так как они имеют различную длину, осмотические же методы дают молекулярные веса, соответствующие мицеллам, состоящим из многих цепей. Мейер предлагает говорить в таких случаях не о молекулярном весе, а о величине частицы или о средней величине мицелл.

Реакции мицеллярных соединений — типичные гетерогенные; решающую роль играют: величина внешней поверхности, предварительное набухание, более или менее быстрое проникновение реагентов вглубь и температура. В зависимости от условий одна и та же реакция может давать различные продукты; поиски стехиометрических формул для производных мицеллярных соединений часто не имеют смысла. Псевдостехиометрические соотношения, наблюдаемые при мерсеризации целлюлозы, Мейер объясняет тем, что в пучках из 40—60 цепей из остатков глюкозы примерно 40—50% гидроксильных групп находятся на поверхности; при действии NaOH получается как бы определенное соединение 1 молекулы NaOH с 2 остатками глюкозы, при этом насыщается внешняя поверхность пучка; при повышении же концентрации щелочи она проникает внутрь пучка

и поглощается поэтому в большем количестве. Пространственная решетка мерсеризованной целлюлозы претерпевает расширение, но цепи не распадаются — они лишь укорачиваются, принимая волнообразную форму.

Цепи из остатков глюкозы построены, по мнению Мейера, таким образом, что остатки эти расположены по винтовой оси (рис. 16); каждый остаток повернут на 180° относительно соседних с ним; так как остатки идентичны вследствие этого через один, то в цепях выделяются остатки целлобиозы, образованные двумя соседними остатками глюкозы; это находит подтверждение в рентгенограммах,

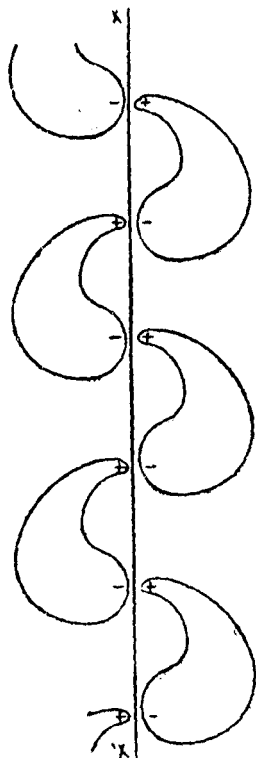


Рис. 16.

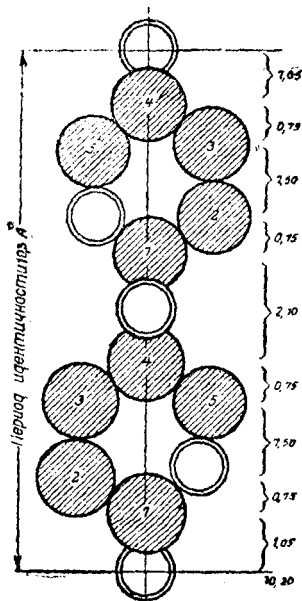


Рис. 17.

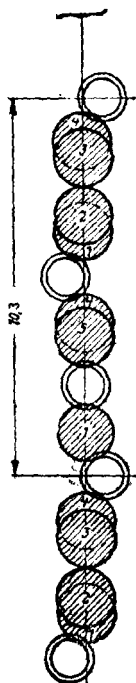


Рис. 18.

которые указывают на периодическое повторение по длине волокна идентичных плоскостей (в смысле расположения атомов), отражающих рентгеновские лучи через каждые $10,3\text{\AA}$, длина же остатка целлобиозы весьма близка к этой величине (см. рис. 17 и 18).

Рисунок 17 представляет соединение двух остатков глюкозы в молекуле целлобиозы — вид на плоскость аминеносидных колец; заштрихованные кружки — атомы С, меньшие двойные — атомы О, атомы Н опущены, так же как и 6-е атомы С в остатках глюкозы; числа сбоку — абсолютные размеры в единицах Онгстрема ($\text{\AA} = 10^{-8}$ см). На рис. 18 — та же комбинация, но рассматриваемая сбоку.

Для большей ясности приводим на рис. 19 и 20 вид и абсолютные размеры отдельного остатка глюкозы.

Рис. 21 изображает перспективный вид целлобиозных цепей в элементарном теле целлюлозы.

По К. Мейеру и Марку¹ кристаллографическое элементарное тело целлюлозы состоит из четырех остатков $C_6H_{10}O_6$, мол. вес его = 648,

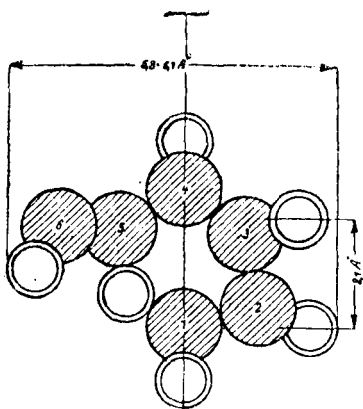


Рис. 19.

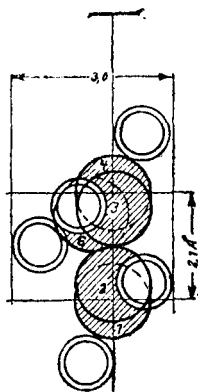


Рис. 20.

объем = $6,8 \cdot 10^{-22}$ см³; мицелла или кристаллит состоит из 1 500 — 3 000 элементарных тел или из 6 000 — 12 000 остатков глюкозы, мол. вес ее около 1 000 000, объем ее = $1 - 2 \cdot 10^{-18}$ см³, наружная поверхность = $8 - 12 \cdot 10^{-12}$ см². В одном грамме сухой целлюлозы содержится $3,7 \cdot 10^{21}$ остатков глюкозы, около $9 \cdot 10^{20}$ элементарных тел, $3 - 7 \cdot 10^{17}$ мицелл с общей поверхностью = $1 - 3 \cdot 10^7$ см²; такое колоссальное развитие поверхности мицелл объясняет ярко выраженные для целлюлозы явления адсорбции и набухания.

Штаудингер² сравнивает строение целлюлозы со строением полиоксиметиленов, продуктов полимеризации формальдегида; по его мнению, вещества эти имеют очень длинные цепи из остатков CH_2 (от 50 до 100), соединенных между собою кислородными мостиками: $-O-CH_2-$ $-O-CH_2-O-$ и т. д. Он предполагает, что молекула целлюлозы, подобно молекулам полиоксиметиленов, очень сложна и обладает большим весом. Отличие от взглядов К. Мейера заключается главным образом в том, что по мнению Штаудингера отдельные молекулы целлюлозы являются первичными коллоидальными частицами, молекула отождествляется с коллоидальной частицей; эти гигантские

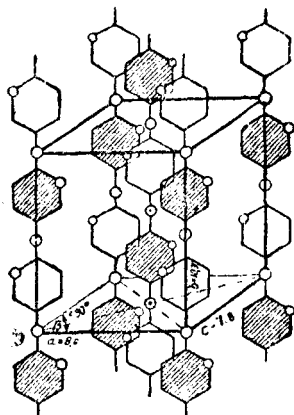


Рис. 21.

¹ K. Meyer, Mark, *Cellulosechemie*, 11, 91 [1930].

² Staudinger (и сотрудники), *Ztschr. physical. Chem.*, 126, 425. В. 59, 3019 [1926].

молекулы состоят из отдельных цепей, содержащих до 1 000 остатков глюкозы (коэффициент $x=1000$, коэффициент $y=1$). Штаудингер причисляет целлюлозу к так называемым эйколлоидам, у которых коллоидальные частицы тождественны с молекулами; отличительным свойством эйколлоидов является то обстоятельство, что, как бы мы ни меняли растворитель, не удастся получить растворы с большей степенью дисперсности, т. е. с меньшим молекулярным весом. Эйколлоидам Штаудингер противопоставляет так называемые ассоциационные коллоиды, коллоидальные частицы которых являются продуктами ассоциации обычных небольших молекул; степень дисперсности их растворов зависит от природы растворителя, от концентрации и т. д., так как степень ассоциации, вообще говоря, определяется внешними физическими условиями; сюда относятся, по мнению Штаудингера, коллоидальные растворы сахара в бензоле, углеводов в воде, растворы мыла и красок и т. п. У эйколлоидов химические свойства зависят от степени полимеризации, а у ассоциационных коллоидов не зависят от степени ассоциации.

Штаудингер¹ в своих новейших работах исследовал процесс ацетилирования целлюлозы по способу Оста—уксусным ангидридом в присутствии $ZnCl_2$ —и получил при этом различные продукты (в зависимости от температуры и продолжительности), которые он объединяет в полимерно-гомологический ряд так называемых политриацетил-целлоэлюкан-диацетатов $CH_3COO[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_2]_x COCH_3$, где x меняется от 150 до 1 (в последнем случае получается пентаацетат глюкозы). Молекулярный вес (а следовательно и степень полимеризации) продуктов определялся у низших членов по восстановительной способности (иодометрический способ Бергманна и Махемера),² а у высших—по вязкости в растворе *m*-крезола. Изучение свойств показало, что продукты с высоким мол. весом способны сильно набухать и дают очень вязкие растворы и прочные filmy, это—эйколлоиды; продукты с низким мол. весом—гемиколлоиды, не набухают, дают мало-вязкие растворы и хрупкие filmy. При $x=150$ ацетат имеет мол. вес, соответствующий целлюлозе с мол. весом бóльшим 24 000, но так как при ацетилировании имеет место сильная деструкция целлюлозных цепей, то Штаудингер выводит заключение, что цепи эти состоят по меньшей мере из 500—1 000 остатков глюкозы.

Омыляя ряд гомологических поли-триацетил-целлоэлюкан-диацетатов, Штаудингер получил ряд гомологических поли-целлоэлюкан-гидратов $(HO) \cdot [C_6H_7O_2(OH)_2]_x \cdot H$, у которых коэффициент x оказался в общем неизменным (определение мол. веса по способу Бергманна-Махемера),² длина цепей сохраняется при омылении. Полученные гидраты оказались гемиколлоидами; они идентичны с целлодекстринами.

Сравнивая вязкость растворов различных образцов целлюлозы в реактиве Швейцера с вязкостью таких же растворов упомянутых

¹ В., 63, 2308, 2317, 2331, 3132 [1930]. 64, 1688 [1931].

² Bergmann, Machemer, В., 63, 316 и 2304 [1930].

гидратов, Штаудингер выводит следующее заключение о мол. весе¹ и длине цепей целлюлозы:

| | Мол. вес. | Коеф. полимеризации x |
|---|-------------|-------------------------|
| Очищенный хлопок | 190 000 | 1 200 |
| Мерсеризованный хлопок | 135—140 000 | 850 |
| Сульфитная целлюлоза | 65— 80 000 | 400—500 |
| Целлюлоза из медноаммиачного прядильного раствора | 50 000 | 300 |
| Медноаммиачный шелк | 35 000 | 200 |

Нитевидные молекулы целлюлозы имеют длину в 5 000 Å при поперечнике в 7—10 Å. Штаудингер видит подтверждение своих взглядов в новейших опытах Штамма,² который определил мол. вес целлюлозы по ультрацентрифугальному способу Сведберга с применением центрофуг, у которых центробежная сила в 8 000—110 000 раз превышает силу тяжести. Раствор помещается в отделение центрофуги, имеющее вид сектора, снабженное кварцевыми окошечками на противоположных сторонах; отделение освещается и фотографируется во время вращения. Скорость отделения взвешенного материала определяется фотографическим путем, по изменению показателя преломления; из изменения положения границы выделившегося осадка вычисляется уд. скорость осаждения и скорость диффузии, а из этих двух величин вычисляется и мол. вес. Раствор чистого линтера в реактиве Швейцера показал мол. вес $55\,000 \pm \pm 7\,000$, если же принять во внимание содержание меди, то мол. вес целлюлозы $= 40\,000 \pm 5\,000$ (коеф. $x = 200 - 260$).

Ограничимся этим кратким сопоставлением взглядов различных лагерей на строение целлюлозы. Пока еще трудно, к сожалению, сделать окончательный выбор и остановиться на чем-нибудь определенном. Наличие такого неопределенного положения констатировал, например, известный химик Габер на коллоквиуме в Институте имп. Вильгельма (в конце 1928 г.) в своем резюме после прений по поводу доклада Мейера и Марка о строении целлюлозы; он сказал, что хотя доводы Мейера и Марка весьма убедительны, но все же не менее веские факты подкрепляют и воззрения Гесса. Но новейшие работы 1929 и 1930 гг., о которых было упомянуто выше, все же заставляют отдать в данный момент (январь 1931 г.) предпочтение теории К. Мейера и Марка, так как она лучше объясняет известные нам особенности химических и коллоидально-химических свойств как самой целлюлозы, так и ее производных. Что касается теории Штаудингера, то она требует еще дальнейшей, более тщательной и глубокой экспериментальной проработки и проверки. Нужно надеяться, что уже ближайшие годы принесут окон-

¹ Штаудингер вычисляет мол. вес по формуле: $M = \frac{\eta_{sp}}{cK_m}$, где M — мол. вес, η_{sp} — уд. вязкость, c — концентрация, K_m — константа (в данном случае она равняется $6 \cdot 10^{-4}$).

² Stamm, Am. Soc., 52, 3047 [1930].

чателное разрешение необыкновенно трудного и чрезвычайно важного вопроса о строении целлюлозы.

VI. ВЫСШИЕ УГЛЕВОДЫ, БЛИЗКИЕ К ЦЕЛЛЮЛОЗЕ.

А. ТУНИЦИН.

Туницин, животная целлюлоза, находится в тунике оболочников, в ракообразных и улитках.¹ Повидимому туницин идентичен с растительной целлюлозой;² подобно этой последней он весьма устойчив к действию кислот и дает при гидролизе целлобиозу и *d*-глюкозу.

В. МАННОЦЕЛЛЮЛОЗА.

Манноцеллюлоза содержится в кофейных бобах, в кокосовых орехах и т. д.³ Весьма стойка к действию кислот, как настоящая целлюлоза; при гидролизе дает смесь *d*-глюкозы и *d*-маннозы, в ней содержится следовательно глюкоманнан.

Бертран и Лябарр⁴ подвергли умеренному ацетолизу манноцеллюлозу каменного ореха и изолировали из продуктов реакции, после омыления ацетатов, два новых микрокристаллических углевода: тетрасахарид $C_{24}H_{42}O_{21}$ и пентасахарид $C_{30}H_{52}O_{26}$; уд. вращение их оказалось равным $-25^{\circ}20'$ и соотв. $-31^{\circ}40'$ (без мутаротации), восстановительная способность их в 4,5—5 раз меньше, чем у маннозы, но после гидролиза соляной кислотой она увеличивается в 4,3—5 раз. Криоскопическое определение молекулярного веса дало результаты, соответствующие вышеприведенным формулам.

Бертран выводит заключение, что молекула манноцеллюлозы состоит, по меньшей мере, из 6 остатков *d*-маннозы.

С. ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗЫ.

Гемицеллюлозы, подобно настоящей целлюлозе, широко распространены в мире растений, они весьма часто содержатся в стенках клеток. Особенно часто встречаются они в семенах: в горохе, кофейных бобах, вике, финиковых косточках и т. д. Эти высшие полиозы являются как бы связующим звеном между настоящей целлюлозой и крахмалом; они играют в растениях двойную роль — механическую, подобно целлюлозе, и резервного вещества, подобно крахмалу; гемицеллюлоза исчезает, например, при прорастании семян. Устойчивость их к воздействию кислот лежит тоже между целлюлозой и крахмалом — они осаживаются гораздо легче настоящей целлюлозы, но труднее крахмала; от крахмала и целлюлозы они отличаются тем, что при гидролизе гемицеллюлоз кроме *d*-глюкозы получаются и другие монозы: *d*-манноза, *d*-галактоза, *l*-арабиноза, *l*-ксилоза.

¹ Schmidt, A., 54, 318 [1845]. Schäfer, A., 160, 323 [1871]. Winterstein, H., 18, 43 [1894]. Hoppe-Seyler, B., 27, 3329 [1894]. Abderhalden, Zemplen, H., 72, 58 [1911].

² Герцог и Гонель (Herzog, Gonell, C., 1925, I, 1940) путем рентгеноскопического исследования доказали идентичность туницина с целлюлозой, — оба углевода дают одинаковые интерференционные полосы при применении способа Дебай-Шерера.

³ Schulze, H., 16, 428 [1892]; 16, 53 [1894].

⁴ Bertrand, Labarre, C. r., 185, 1419 [1927].

В близкой связи с гемицеллюлозами находятся растительные камеди, пектиновые вещества и слизи. Все эти вещества встречаются в природе в смесях, которые по своим физическим свойствам не поддаются точному разделению на составные части, поэтому они до сих пор не получены еще в чистом виде, и в обширной литературе по этому предмету встречаются нередко самые противоречивые данные.

По продуктам гидролиза гемицеллюлозы можно разделить на гексозаны и пентозаны; к первой группе принадлежат декстраны, маннаны, галактаны, галактоманнаны и т. д., ко второй — арабаны и ксиланы; встречаются также полиозы смешанного характера, состоящие из гексоз и пентоз, например галактоарабаны и др. В растениях и гексозаны и пентозаны присутствуют большей частью одновременно, что весьма затрудняет их изучение. Замечено, что в гемицеллюлозах, играющих роль резервного вещества, преобладают гексозаны, а в гемицеллюлозах с механической функцией — пентозаны.

Хегглунд¹ нашел, что в древесине ели содержится 18% гемицеллюлоз, при гидролизе которых получается 42,7% маннозы, 28,9% глюкозы, 17% пентоз, 4,2% галактозы, 4% фруктозы и 3,2% галактуроновой кислоты. Гесс² выработал способ изолирования маннана и ксилана из сульфитной целлюлозы (из ели).

Большинство гемицеллюлоз нерастворимо в воде, те же, которые растворяются, дают лишь коллоидальные растворы; некоторые растворимы в едких щелочах и при действии фелинговой жидкости дают нерастворимые комплексные медные соединения.

Пентозаны более устойчивы, чем гексозаны; их находят в перегное пахотной земли (0,5—1,5%), в торфе (2—13%) и даже в буром угле (0,3—0,4%); они противостоят таким образом даже геологическим измерениям растительных материалов.

1. Пентозаны.

Выше уже было указано нахождение пентозанов в древесине (см. таблицу на стр. 185), в соломе и других растительных продуктах; они извлекаются из различных частей растений разбавленными щелочами и осаждаются кислотами и спиртом (древесное гумми, ксилан).

Пентозаны дают клейкие растворы, осаждаются из них спиртом; не восстанавливают фелингову жидкость; легко гидролизуются горячими разбавленными минеральными кислотами с образованием *l*-ксилозы (ксиланы) или *l*-арабинозы (арабаны), наряду с которыми получается иногда *d*-галактоза (галакто-арабаны) и фруктоза. Кроме моноз при гидролизе получаются иногда еще мало исследованные продукты кислого характера; в последнее время обратили также внимание на содержание азота.

Ксилан ($C_5H_8O_4$)_x извлекается из пшеничной соломы кипячением с раствором NaOH и осаждается фелинговой жидкостью;

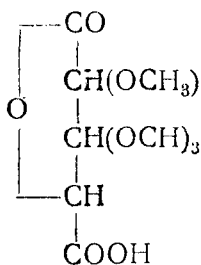
¹ Hägglund, Klingstent, Rosenqvist, Urban, Ztschr. physiol. Chem., 117, 248, C., 1928, II, 2128.

² Hess, Lüdtkе, A., 466, 18 [1928].

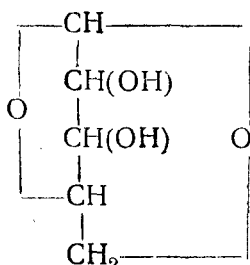
осадок разлагают соляной кислотой.¹ Белый аморфный порошок взрывающий в воде и дающий опалесцирующий раствор; растворим в щелочах.

Растворы сильно вращают влево, $[\alpha]_D$ по определениям различных авторов колеблется от -70° до -96° . Содержит повидимому 2(OH): при ацетилировании вступают две ацетильные, а при метилировании — две метильные группы.² При кипячении с 3-процентной HNO_3 ксилан дает 85% хорошо кристаллизующейся *l*-ксилозы.³

При гидролизе сиропообразного диметилксилана получается тоже сиропообразная диметилксилоза,⁴ дающая при окислении азотной кислотой монолактон диметилтриоксиглутаровой кислоты (I); отсюда вытекает, что диметилксилоза эта — 2,3-диметилксилоза; ксилан состоит вероятно из ассоциированного или полимеризованного ангидрида *l*-ксилозы (II).

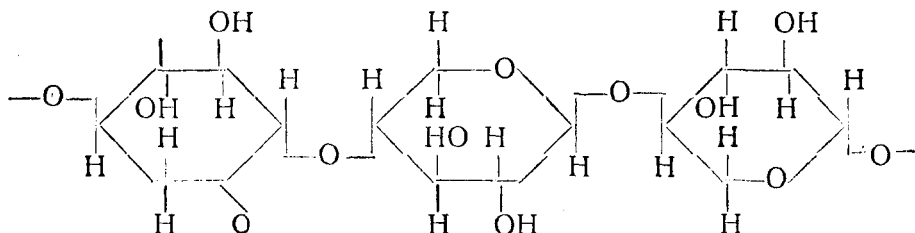


I



II

Хеуорзс⁵ подверг диметилксилан новому, более точному исследованию, получил его в более чистом виде; при гидролизе его $\text{CH}_4\text{O} + \text{HCl}$ был получен метил-2,3-диметилксилозид. Так как при дальнейшем метилировании получается уже известная 2,3,4-триметилксилоза, то этим доказывается ее пирановое кольцо (1,5). По мнению Хеуорзса пирановые кольца существуют и в самом ксилане; строение ксилана сходно со строением целлюлозы, отличается лишь отсутствием у пирановых колец боковых цепей $\text{CH}_2(\text{OH})$.



¹ Salko ki, H., 34, 166; 35, 240 [1902]; 117, 48 [1921].

² Heus Schlosser, B., 56, 392 [1923].

³ Heus C., 1923, III, 368.

⁴ Schie ru Komatsu, Inoue, Nakai, C., 1924, I, 898.

⁵ Hawo , Hampton, Hirst, Soc. [1929], 1739.

Арабаны¹ содержатся в вишневой камеди, гумми-арабике, свекле, в семенах ржи и пшеницы (метарабан) и т. д. Белая аморфная масса, легко растворимая в воде; $[\alpha]_D^{19} = -83,6^\circ$; при гидролизе дает чистую *l*-арабинозу.

2. Гексозаны.

Лихенин, лишайный крахмал, содержится в исландском мхе, *Cetraria islandica*, и в других мхах и лишайниках, например в *Evernia vulpina*, *Parmelia furfuracea* и др.;² извлекается из них горячею водою и выделяется затем из раствора вымораживанием.

Просвечивающая хрупкая масса; взбухает в холодной воде, растворяется в горячей, выделяется при охлаждении раствора в виде студня. Не активен оптически; не окрашивается иодом; при гидролизе разбавленной серной кислотой дает *d*-глюкозу.

По исследовании Каррера,³ лишенин количественно превращается в *d*-глюкозу при действии специфической энзимы лишеназы. По опытам же Прингсхейма⁴ лишенин дает 100% целлобиозы при гидролитическом расщеплении лишеназой, лишенную примеси целлобиазы:

После 20-кратного метилирования лишенина Каррер получил продукт, содержащий 41,8% метоксильных групп; при гидролитическом расщеплении этого продукта метиловым спиртом и HCl получилась смесь α - и β -метилглюкозидов 2, 3, 6-триметилглюкозы, что указывает на близкую структурную связь лишенина с настоящей целлюлозой.

При нагревании лишенина с глицерином до 240° Прингсхейм⁵ получил вещество, названное им лихозаном, которое он рассматривает, как элементарное тело, лежащее в основе лишенина. Структурная формула лихозана приведена выше на стр. 71; там же было упомянуто, что в свежеприготовленном водном растворе молекулярный вес лихозана соответствует ангидриду глюкозы, но с течением времени происходит постепенная ассоциация отдельных молекул лихозана, и через несколько дней появляется студенистый осадок вещества, сходного с исходным лишенином (одинаковые рентгенограммы). Бергманн⁶ и Гесс⁷ оспаривают однако существование лихозана как элементарного тела лишенина. В позднейшей своей работе Прингсхейм⁸ принужден был признать различие в свойствах лишенина и ассоциированного лихозана; он объясняет их неидентичность присутствием некоторых электролитов в природном продукте.

Несмотря на химическое сходство лишенина с целлюлозой, рентгенограммы их различны.⁹

¹ Steiger, Schulze, B., 23, 3110 [1890]. Schulze, H., 16, 386 [1892]. Wroblewski, B. 30, 2289 [1907]; 31, 1128 [1898]. Salkowski, H., 34, 162, 35, 240 [1902].

² Hönig, Schubert, M., 8, 452 [1887]; Stenberg, Klason; B., 19, 2541 [1886]. Tolens, Ulander, B., 39, 401 [1906].

³ Karrer, Helv., 7, 144, 159, 363 и 518. C., 1924, I, 1767, 1768, 2679; 1924, II, 173.

⁴ Pringsheim, Kusenack, H., 137, 265. C., 1924, II, 1210.

⁵ Pringsheim, Knoll, Kasten, B., 58, 2135 [1925].

⁶ Bergmann, Knehe., A., 448, 76.

⁷ Hess, Friese, A., 455, 180.

⁸ Pringsheim, Braun, A., 460, 42 [1928].

⁹ Herzog, Gonell, C., 1925, I, 1940.

В исландском мхе кроме лишенина содержится еще изолихенин, который по мнению Прингсхейма¹ тождествен с амилозой крахмальных зерен: дает синее окрашивание с иодом, гидролизуется диастазом с образованием мальтозы, дает дигексозан при нагревании с глицерином и амилобиозу при действии холодной концентрированной соляной кислоты и т. д. (см. таблицу на стр. 164).

Каррер² рассматривает изолихенин как смесь различных углеводов (А и В): А дает с фелинговой жидкостью нерастворимое Си-соединение, растворим в воде, $[\alpha]_D = +88^\circ$, не окрашивается иодом в синий цвет, при гидролизе HCl дает смесь маннозы, галактозы, глюкозы. Фракция В остается в растворе при действии фелинговой жидкости, $[\alpha]_D = +148^\circ$, дает с иодом слабое синее окрашивание, при гидролизе дает 90% галактозы.

Амилан находится вместе с крахмалом в незрелых зернах ржи, ячменя и пшеницы,³ которые содержат его до 4%. Различают два амилана — α и β ; α -амилан нерастворим в холодной воде, желатинируется горячей водой; $[\alpha]_D = -24^\circ$; β -амилан растворяется в холодной воде и вращает сильнее; $[\alpha]_D = -73^\circ$. При гидролизе горячей слабой серной кислотой оба амилана дают *d*-глюкозу.

Маннаны часто встречаются в качестве резервного вещества в различных пальмах, в цареградских стручках⁴ (карубан), в зернах ячменя и пшеницы⁵ (секалан), в дрожжах⁶ (2%), в водорослях *Porphyria laciniata*⁷ в корнях спаржи, цикория и т. д. Вещества эти аморфные и вряд ли получены в чистом виде. Лучше других изучен маннан дрожжей: белый порошок, легко растворимый в горячей воде; $[\alpha]_D = +90^\circ$; с фелинговой жидкостью дает нерастворимое комплексное соединение, содержащее медь. При гидролизе маннан дрожжей дает одну *d*-маннозу, а карубан — смесь *d*-маннозы с небольшим количеством *d*-галактозы.

Известны также галактоманнаны⁸ и глюкоманнаны⁹. Фруктоманнан Бэкера¹⁰ оказался по новейшим исследованиям¹¹ не содержащим остатков фруктозы, при его гидролизе получается лишь *d*-манноза.

Галактаны содержатся в семенах люцерны¹² (люпеоза, до 42%), в незрелой свекловице¹³, агар-агаре¹⁴ (желоза) и т. д.

Люпеоза представляет собой белый, аморфный, расплывающийся

¹ В., 57, 1582 [1924].

² Karrer, Joos, H., 141, 311.

³ O'Sullivan, Soc., 41, 24 [1882]. Jessen-Hansen, Chz., 21, R., 78 [1897].

⁴ Van Ekenstein, C. r., 125 719 [1897].

⁵ Ritthausen, Ch. Z., 21, 717 [1897].

⁶ Salkowski, B., 27, 497 и 925 [1894].

⁷ Tollens, Oshima, B., 34, 1422 [1901].

⁸ Schulze, B., 23, 2579 [1890].

⁹ Dubat, C. r., 133, 942 [1901].

¹⁰ Baker, Pope, Soc., 16, 72 [1863].

¹¹ Pringsheim, Seifert, H., 123, 205 [1922].

¹² Münz, C. r., 94, 453 [1882].

¹³ Lippmann, B., 20, 1001 [1887].

¹⁴ Payen, C. r., 49, 521 [1859].

порошок; $[\alpha]_D = +149^\circ$; при гидролизе дает наряду с *d*-галактозой *d*-фруктозу.¹

Агар-агар в громадных количествах добывается в Восточной Азии из стенок клеток красных морских водорослей. Во многих отношениях вещество это сходно с растительными слизями и пектиновыми веществами.

Д. ПЕКТИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА.

В растительных соках, в плодах (яблоки, груши, вишни, лимоны и др.), в мясистых корнях (свекла, морковь) находятся вещества, осаждаемые спиртом из их водных растворов в виде студня—пектиновые вещества или пектин. Пектиновые вещества были открыты в 1825 г. Браконно,² исследованы Фреми³ Шейблером,⁴ Герцфельдом,⁵ Толленсом,⁶ Фелленбергом⁷ и др. Хотя был описан целый ряд пектиновых веществ, но чистота и индивидуальность их возбуждает большие сомнения; очистка и исследование пектиновых веществ сильно затруднены как их физическими и химическими свойствами—аморфностью и отсутствием способности к каким-либо характерным реакциям, так и тем обстоятельством, что они не встречаются в природе в чистом виде, а всегда в смеси с другими органическими веществами, от которых отделяются лишь с большим трудом.

Для получения пектина берут, например, сок очень спелых груш, обрабатывают его щавелевой кислотой для очистки от Са-солей и таннином для осаждения белков: профильтрованный раствор осаждают спиртом и очищают пектин повторным растворением в воде и осаждением спиртом; получается белая аморфная масса, дающая нейтральный водный раствор.⁸ В САСШ для технического получения пектина пользуются яблочными выжимками,⁹ поступающими с заведений, выделяющих сидр (яблоки содержат в среднем 1% пектина), или выжатыми лимонами¹⁰ (содержат 1,95% пектина). Сырые материалы

¹ Schulze, Steiger, B., 19, 827 [1886]; 20, 290 [1887]. Schulze, Winterstein, B., 25, 2213 [1892].

² Braconnot, Ann. chim. phys., 28, 173 [1825].

³ Fremy, J. pharm., chim., 26, 368 [1840].

⁴ Scheibler, B., I, 58 [1868]; 6, 612 [1873].

⁵ Herzfeld, Chem. Zentr., 62, 618 [1891].

⁶ Tollens, A., 286, 278 и 292 [1895].

⁷ Fellenberg, Biochem. Z., 85, 118 [1918].

⁸ Для очистки пектина от золы Эммерт (Emmert, Biochem. Journ., 20, 564. C., 1026, II, 2126) рекомендует пользоваться электролизом; уже через 3 дня содержание золы понижается с 3,1% до 0,5%. Мелиц (Mehlitz, Konserven-Ind., 13, 464, 475, 485, 492, 503, 513, 521 [1926] изучал свойства коллоидальных растворов яблочного пектина и определял степень дисперсности его частиц; большинству частиц соответствует размер от 0,2 до 0,6 μ .

⁹ О приготовлении яблочного пектина см. напр. Rooker, C., 1926, I, 2633. Pagl, C., 1926, II, 123; Carré, C., 1926, II, 234.

В САСШ прессуется ежегодно в промышленных заведениях для получения сидра около 540 000 т яблок, не считая еще большего количества яблок, прессуемых на фермах; из выжимок может быть получено 5 400 т сухого пектина. В Калифорнии ежегодно получают 30 000 т выжатых лимонов—побочный продукт при фабрикации лимонной кислоты; см. W. Dore, Industrial and Engineering Chemistry, 16, 1042 [1924].

¹⁰ Григс и Джонстен (Griggs, Johnsten, Ind. and Eng. Chem., 18, 623 [1896] описывают получение пектина из лимонов и его свойства. Белый порошок, коллоидально растворимый в воде: $[\alpha]_D^{23} = +230^\circ$.

обрабатывают предварительно холодной водой для удаления растворимых в ней веществ, затем извлекают пектин кипящей водой и полученный раствор выпаривают в вакууме до густоты сиропа или досуха. Обильным источником получения пектина может служить выщелоченная свекловичная стружка с сахарных заводов: сухая мякоть свеклы содержит около 25% пектина.¹

Пектиновые вещества находятся также в виноградных винах, они определенно влияют на полноту вкуса, мягкость и букет. По содержанию пектина можно даже отличать от фальсификаций натуральные ликерные вина, которые получаются из перезревших и высушенных ягод.²

Уже более ранние исследования показали, что пектиновые вещества являются производными углеводов, обладающими кислыми свойствами благодаря присутствию карбоксильных групп. Ф. Эрлих³ показал, что кислые свойства пектина зависят от присутствия в его молекуле галактуроновой кислоты, стереоизомерной с глюконовой кислотой; ему же первому удалось изолировать из пектина *d*-галактозу, о присутствии которой догадывались и раньше, основываясь на том, что при окислении пектина получается слизевая кислота; он обнаружил также в пектине присутствие Са и Mg.

Эрлих рассматривает пектин как соль Са и Mg комплексной ангидро-арабинозидо-галактозидо-метокси-тетрагалактуроновой кислоты; остаток арабинозы связан непрочно, тогда как остаток галактозы соединен необыкновенно прочно. Пектиновая кислота остается после отщепления и растворения арабинозы (а также Са и Mg) при обработке пектина разбавленными кислотами; продукт все еще содержит метоксильные группы и может рассматриваться как эфирокислота.

Недавно Эрлих опубликовал новые исследования пектиновых веществ.⁴ Нерастворимый пектин выщелоченных свекловичных стружек превращается при действии кипящей воды в растворимый гидропектин (до 40% от веса сухой стружки), который неоднороден и состоит из левовращающего арабана и правовращающей Са-Mg-соли пектиновой кислоты; оба вещества могут быть разделены обработкой 70%-процентным спиртом, в котором растворим лишь арабан; нерастворимая соль составляет по весу $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$ гидропектина и содержит 6% золы. Выделенная из ее соли свободная кислота оказалась эфирокислотой, содержащей около 9% метоксильных групп. Пектиновая кислота дает все типичные реакции на пентозы и при перегонке с соляной кислотой — фурфурол; при гидролизе ее получают *d*-галактозу и *d*-галактуроновую кислоту. Эрлих получил *d*-галактуроновую кислоту в чистом кристаллическом виде (см. выше, стр. 87).

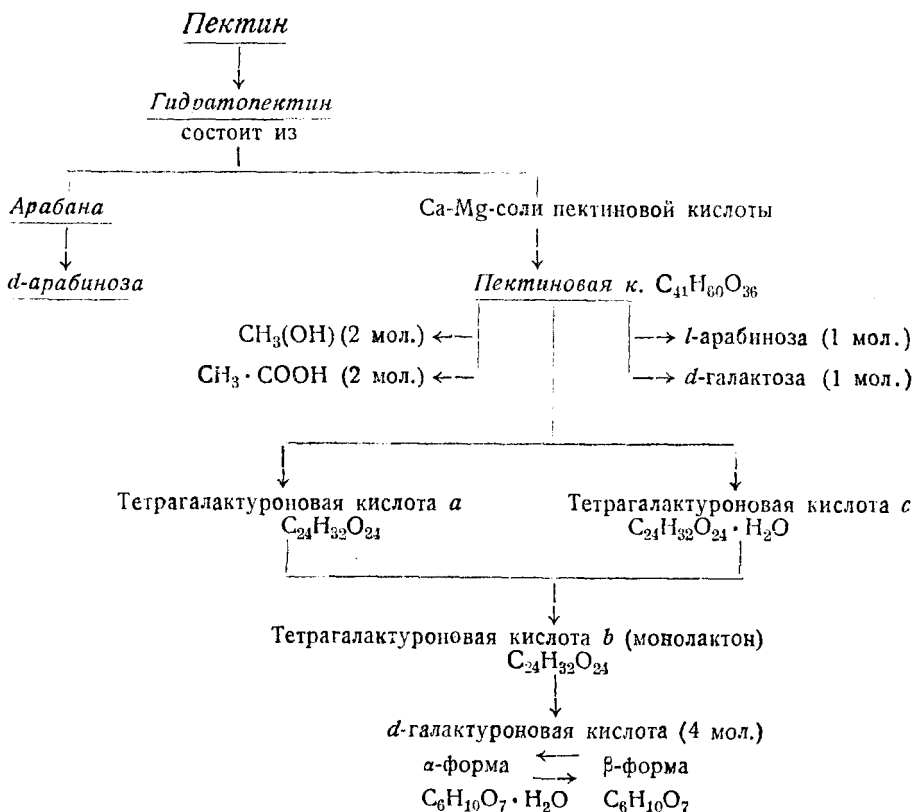
¹ Взяты также патенты на получение пектина из моркови и картофеля, см. напр. С., 1926, I, 1064.

² См. напр. Semichon, Flarzy, С. r., 183, 394. *Chimie et Industrie*, 17, 25. С., 1927, I, 1897.

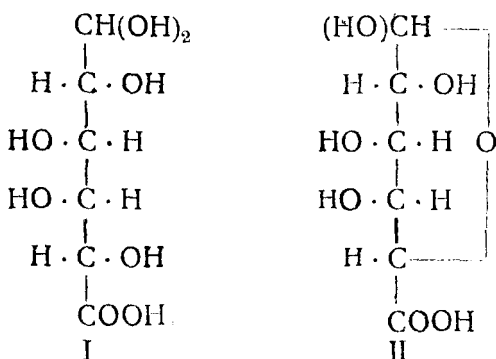
³ F. Ehrlich, *Chz.*, 41, 197 [1917].

⁴ Ehrlich, *Dtsch. Zuckerind.*, 49, 1049. С., 1924, II, 2797. *Biochem. Ztschr.*, 168, 263. С., 1926, I, 2367. См. также Смоленский, С., 1928, II, 439. Ling, Nanji, Paton, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 44, T. 253. С., 1925, II, 394.

В новейшей своей работе Эрлих¹ дает следующую схему постепенной деструкции пектина сахарной свеклы:



Эрлих приписывает галактуроновым кислотам конфигурации (I) и (II).



¹ F. Ehrlich., Schubert, B., 62, 1874 [1929].

Из воды и спирта кристаллизуется α -форма (I) с уд. вращением $= +107^\circ$, из абсолютного спирта— β -форма (II) с уд. вращением $= +27^\circ$, в водных же растворах обе формы взаимно превращаются друг в друга до состояния равновесия (мутаротация, окончательное вращение $= +55,5^\circ$). Присутствие свободной альдегидной группы в α -форме дает себя знать по окрашиванию фуксино-сернистой кислоты.

Пектин, содержащийся в апельсиновой корке (в количестве около 50%), весьма сходен по исследованию Эрлиха¹ с пектином свеклы; мол. вес его, определенный криоскопически, оказался от 1200 до 1350; уд. вращение—от $+133^\circ$ до $+197^\circ$. Состав его: 4 мол. галактуроновой кислоты, 2 мол. $\text{CH}_3(\text{OH})$, 2 мол. $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$, 1 мол. *l*-арабинозы, 1 мол. *d*-галактозы— $9\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{41}\text{H}_{60}\text{O}_{38}$; при гидролизе его получают те же самые тетрагалактуроновые кислоты.

В смородине и землянике большая часть пектиновых веществ растворена в соке; состав их примерно такой же.

В основу всех пектиновых веществ Эрлих² кладет типичное ядро, состоящее из четырех остатков галактуроновой кислоты; в тетрагалактуроновой кислоте *a* имеется кольцевое строение, с чем связана вероятно способность пектиновых веществ желатинироваться; кислота *b* содержит вероятно открытую цепь и лишена способности желатинировать сахарные сиропы. Арабан пектиновых веществ образуется, вероятно, ферментативным отщеплением CO_2 от полигалактуроновых кислот. Эрлих высказывает также весьма интересное предположение о генетической связи пектиновых веществ с лигнином; в древесине содержатся лишь следы пектиновых веществ, но их много зато в свежей камбиальной ткани; во время роста и старения растений, вероятно, происходит превращение пектиновых веществ в лигнин, в результате химических и энзиматических процессов (ангидризация и восстановление), причем метоксильные группы пектина переходят в лигнин.

Исследования других химиков показали, что метоксильные группы пектина иногда бывают заменены другими, например оксизопропениловыми³ или группой целлюлозы (пектоцеллюлоза).⁴

Мак-Киннис⁵ обнаружил при исследовании яблочного пектина, что он совсем не содержит пентоз; спиртовые вытяжки из яблок не дают и следов фурфурола при перегонке с соляной кислотой. Точно также и ацетильные группы, входящие в состав пектина свеклы, отнюдь не являются неременной принадлежностью пектина вообще; Нельсон⁶ нашел, например, что все исследованные им сорта фруктового пектина практически не содержат связанной уксусной кислоты. По его мнению, пектин, встречающийся в корнях и клубнях растений, находится в связи с лигнином, содержащим ацетильные группы, он является может быть даже производным лигнина.

¹ Ehrlich, Kosmahly, Biochem. Ztschr., 212, 162 [1929].

² Ehrlich, Zellstoff u. Papier 10, 21. C., 1930, 1, 1482.

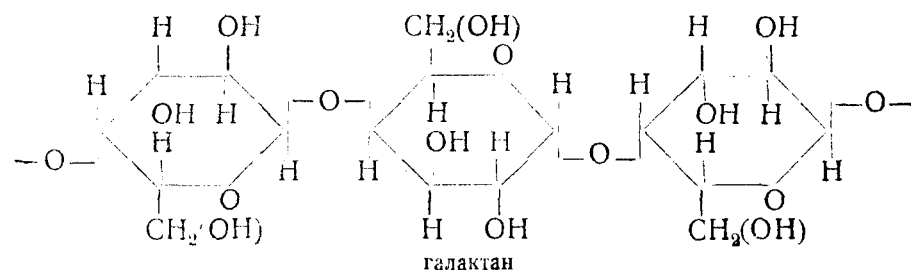
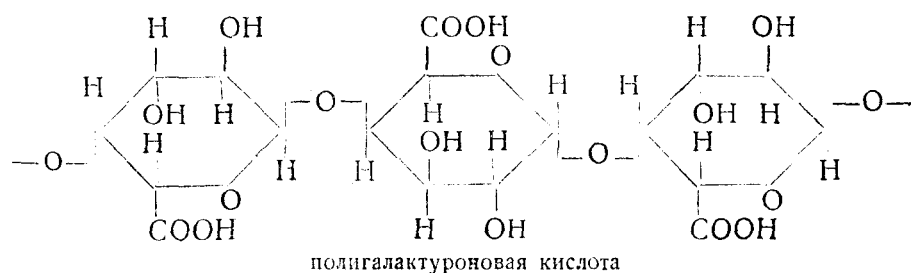
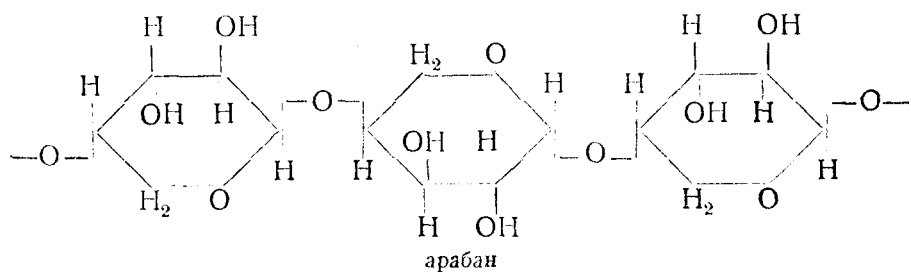
³ Tutin, Biochem. J., 15, 494 [1921]; 17, 83 [1923].

⁴ Sucharipa, Am. Sos., 46, 145 [1924].

⁵ Mc Kinnis, Am. Sos., 50, 1911 [1928].

⁶ Nelson, Am. Soc., 48, 2945 [1926].

К. Мейер и Марк¹ приписывают арабану, полигалактуроновым кислотам и галактану, входящим в состав пектиновых веществ, строение из длинных цепей главных валентностей (гликозидная связь):



Полигалактуроновые кислоты образуются в растениях вероятно в результате биологического окисления галактанов (спиртовая группа $\text{CH}_2(\text{OH})$ окисляется в карбоксильную группу COOH), а арабан — вследствие отщепления CO_2 из карбоксильных групп полигалактуроновых кислот.

Практическое применение пектиновых веществ основывается главным образом на их способности образовывать желе при кипячении их раствора с сахаром в присутствии органических кислот; на этом основано приготовление различных фруктовых желе. Пектиновая кислота не дает желе, поэтому нецелесообразно кипятить сок плодов с органическими кислотами слишком долго, — пектин превращается при этом в пектиновую кислоту; многие плодовые соки сами уже содержат достаточное количество органических кислот, в противном же случае прибавляют яблочную или винную кислоты.

¹ К. Meyer, Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, Leipzig, 1930, стр. 216 — 219.

Если сок плодов содержит мало пектина, то прибавляют продажный яблочный пектин.¹

Продажный пектин должен удовлетворять следующим требованиям: он должен обладать определенной желатинирующей способностью, его естественная кислотность должна допускать получение желе без прибавки посторонних кислот, желатинирование должно наступать быстро, его вкус и запах должны обладать нейтральным характером, и, наконец, он не должен портиться при хранении.²

По Экарту³ высшая граница p_H для желатинирования = 3,04 — 3,10, оптимальная = 2,3; при 1% содержания пектина низшая граница содержания сахара 50%, высшая 75%, оптимальная 60%.⁴

Люэрс и Лохмюллер⁵ определили желатинирующую способность пектина измерением прочности на разрыв фруктовых желе, приготовленных при различных условиях. Оказалось, что прочность пропорциональна концентрациям пектина и сахара, а также (приблизительно) содержанию метоксильных групп в пектине; она понижается при продолжительном кипячении, вследствие частичного отщепления метоксильных групп и сильно зависит от p_H (оптимум 2,95 — 3,05). О качестве пектина можно судить лишь по результатам испытания студней на разрыв и по содержанию метоксильных групп.

Кинг⁶ дает способ количественного определения пектина в мармеладах, где он часто фальсифицируется агар-агаром. Оба эти вещества отделяются сначала от присутствующих сахаристых веществ осаждением 95-процентным спиртом; после гидролиза 0,02-норм. NaOH и последующего подкисления уксусной кислотой (0,1-норм.), прибавлением 10-процентного раствора $CaCl_2$ осаждается Са-пектат; осадок промывают горячей водой и сушат до постоянного веса.⁷ В фильтрате от пектата Са находится агар-агар.

Вопрос об усвоении пектиновых веществ человеческим организмом до сих пор не выяснен еще окончательно. Обычно приписывали пектину лишь незначительные питательные свойства, так как он повидимому противостоит гидролитическому действию энзим пищеварительного тракта, но опыты Эрлиха, произведенные им во время войны, показали, что питательные свойства пектина не так уже низки; он считает возможным осуществить гидролитический процесс, при котором от пектина отщеплялась бы галактоза, легко усваиваемая организмом. Опыты кормления животных пектиновыми веществами были вполне успешны.

В технике пектин играет роль также при получении некоторых

¹ Подробнее о техническом применении пектина — см. статьи П. Шорыгина в „Пищевой промышленности“, стр. 85 [1925] и 130 [1926].

² Jameson, Ind. and Eng. Chem., 17, 1291 [1925]. Об испытаниях пектина см. Booper, C., 1926, I, 2633 и Eckart, Konserven-Ind., 12, 487. C., 1927, I, 199.

³ Eckart, Gyalokay, Konserven-Ind. 14, 2, 13, 37. C., 1927, I, 900.

⁴ Об оптимальных условиях желатинирования сахарных сиропов пектином см. Backer, Ind. and Eng. Chem. 18, 89 [1926]. Spencer, C., 1928, II, 859.

⁵ Lüers, Lochmüller, Kolloid-Ztschr., 42, 154. C., 1926, II, 906.

⁶ King, Analyst 50, 37 (C., 1926, I, 261)

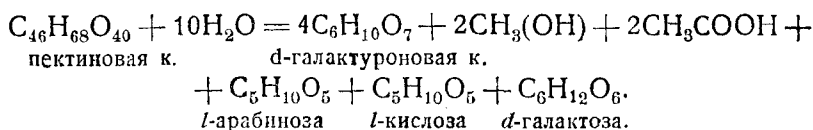
⁷ О количественном (весовом) определении пектина см. также Emmert, Careé, Biochemical Journ., 20, 6. C., 1926, I, 2982. Mehlitz, Konserven-Ind., 13, 149. C., 1926, I, 3188. Объемное определение пектина титрованием — Ahmann, Hooker, Ind. and Eng. Chem., 18, 412 [1926].

текстильных волокон — льна, пеньки, рами и др.; отделение волокон целлюлозы от инкрустов связано с разрушением пектиновых веществ, которые являются здесь связующим началом; пектиновые вещества разрушаются или энзиматически (при мочке льна) ¹ или чисто химическим путем, для чего предложены различные способы.

Элементарные волокна льна состоят из центральной части (чистая целлюлоза), окруженной слоями гемицеллюлозы с постепенно уменьшающимся содержанием целлюлозы; затем идет средняя межклеточная пластинка, содержащая наибольшие количества пектина. Пучки волокон, освобожденные от наружных тканей коры, содержат около 2% пектина. Гемицеллюлоза и лигнин удаляются при кипячении со щелочами. ²

Эрлих и Шуберт ³ изучали пектиновые вещества льна. Нерастворимый пектин льна гидролизует горячей водой, причем получается гидропектин, состоящий из ангидро-полисахарида (гексапентозана) и Са-Md-соли пектиновой кислоты. Спиртовая вытяжка из гидропектина дает гексапентозан с уд. вращением — 21°; он дает цветную реакцию с орсином и слабо восстанавливает фелингову жидкость (после гидролиза — сильно); при гидролизе его получается смесь двух молекул *l*-арабинозы, 1 молекулы *l*-ксилозы, 1 молекулы *d*-галактозы и 1 молекулы *d*-фруктозы, он является таким образом галактан-фруктозан-ксилан-диарабаном.

Свободная пектиновая кислота льна содержит 3,8 — 4,1% (ОН₃) и 8,6% ацетильных групп; гидролиз ее протекает по следующему уравнению:



Она является поэтому диацетил-арабинозидо-ксилозидо-галактозидо-диметокси-тетрагалактуроновой кислотой.

Е. КАМЕДИ.

По своему химическому характеру камеди довольно сходны с пектиновыми веществами; камеди выделяются из растений в виде прозрачных твердеющих масс (гумми-арабик, вишневый клей и др.) и часто вырабатываются растениями для прикрытия поранений и при разных других патологических явлениях.

Вещества эти все еще мало изучены, главным образом ввиду трудности получения их в химически-чистом виде. Лишь в последнее время можно отметить некоторые успехи, достигнутые в этой области. Лучше других камедей изучен гумми-арабик — высушенный сок тропических акаций.

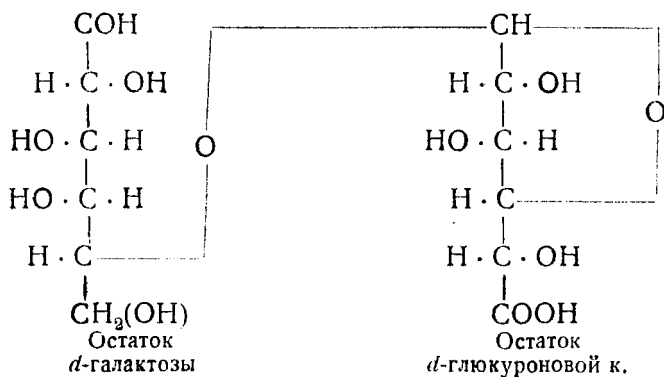
¹ Омелянский и Коновалова (С., 1926, II, 2980) изучали брожение пектиновых веществ при комбинированном действии различных бактерий, играющих главную роль при мочке льна.

² Nonneumann, Journ. Textile Inst., 16, T, 370 (1925). С., 1926, I, 2412.

³ Ehrlich, Schubert. Blochem. Ztschr., 169, 13. С., 1926, I, 3340.

Камеди по своему составу являются Са-, Mg- и К-солями сложных органических кислот, представляющих комбинации пентоз, метилпентоз и гексоз с собственно кислотами. Выделение CO_2 при нагревании с 12-процентной соляной кислотой и нафторезорциновая реакция указывают на присутствие уроновых кислот.¹

Бутлер и Кретчер² подвергли гумми-арабик (из *Acacia Senegal*; уд. вращение — 34°) гидролизу 2-процентной серной кислотой и изолировали альдобиноновую кислоту $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$ в виде белого порошка, растворимого в воде; она давала нафторезорциновую реакцию, восстанавливала фелингову жидкость, отщепляла CO_2 при кипячении со слабой соляной кислотой; при окислении ее иодом расходовалось количество иода, соответствующее одной альдегидной группе; содержание Са в ее Са-соли соответствовало одной карбоксильной группе и т. д. При гидролизе ее получалась *d*-галактоза, при окислении — слизевая кислота; очевидно, сама уроновая кислота при этом разрушалась; при одновременном гидролизе и окислении (HBr и Br) образовалась *d*-сахарная кислота. Все эти данные указывают на то, что исследуемая кислота — галактозидо-глюкуроновая; Бутлер и Кретчер приписывают ей следующее строение:



Кислота эта изомерна с альдобиноновой кислотой из полисахарида, содержащегося в бактериях *Pneumococcus* и *B. Friedländer*.³ Полисахарид этот распадается при гидролизе с образованием 1 молекулы *d*-глюкозы, 1 молекулы альдобиноновой кислоты и 1 молекулы нейтрального соединения — вероятно лактона альдобиноновой кислоты; альдобиноновая кислота, в свою очередь, дает при гидролизе смесь *d*-глюкозы и *d*-глюкуроновой кислоты.

Эти факты указывают на возможность бактериального происхождения гумми-арабика.

Бутлер и Кретчер подтверждают присутствие в гумми-арабике *l*-арабинозы, *d*-галактозы и рамнозы: на 1 мол. альдобиноновой кислоты содержатся 2 мол. галактозы, 3 мол. арабинозы и 1 мол. метилпентозы.

¹ Андерсон (1928 г.) экспериментально доказал присутствие глюкуроновой и галактуроновой кислот в различных камедях.

² Butler Cretcher, *Am. Soc.*, 11 1519 [1929].

³ Haidelberger, Goebel, *J. Biol. Chem.*, 74, 613 и 619 [1927].

Вейнманн ¹ тоже получил глюкуроновую кислоту при слабом гидролизе гумми-арабика (Kordofan-Gummi) 2-процентной соляной кислотой; он рекомендует этот способ для препаративного приготовления чистой кристаллической *d*-глюкуроновой кислоты, которая была раньше трудно доступна.

VII. ИНКРУСТИРУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА, ЛИГНИН.

Лигнин и другие инкрустирующие вещества не принадлежат, собственно говоря, к углеводам, но все же мы не можем обойти их молчанием, потому что целлюлоза всегда тесно связана в растениях с инкрустами и генетически и химически. Растительные ткани с возрастом постепенно древеснеют, теряют свою гибкость, но зато делаются тверже и прочнее к механическим воздействиям. Параллельно с этим протоплазма одревесневших клеток исчезает, а оставшиеся стенки клеток служат растению каналами для движения соков. Одревесневший растительный материал или совсем не переваривается жвачными животными (древесина), или переваривается плохо (солома) и, чтобы сделать его хорошо усваиваемым, нужно химическими воздействиями ослабить связь инкрустов с углеводами; для того же, чтобы выделить из такого материала чистую целлюлозу, в технике прибегают уже к довольно сложным химическим операциям (писчебумажное производство, см. стр. 187).

Изолирование лигнина из одревесневшего растительного материала совершается различными способами. Один из них — Вильштеттера — был уже упомянут выше (стр. 186), нужно заметить только, что при действии концентрированной соляной кислоты лигнин тоже претерпевает некоторое химическое изменение, именно происходит омыление его ацетильных групп; они могут быть впро-чем снова введены в него ацетилированием. ² Лигнин осаждается кислотами из щелочного раствора, который получается на писчебумажных фабриках при обработке соломы или древесины раствором NaOH. При работе по сульфитному способу лигнин переходит в раствор в виде Са-солей сульфокислот лигнина, которые могут быть осаждены в виде нерастворимых солей; тут мы имеем вероятно уже сильно химически-измененный лигнин. ³

Вообще нужно отметить, что изолирование природного лигнина в неизменном виде является весьма трудною и до сих пор еще не разрешенною задачею, потому что все химические агенты и операции, которым подвергают древесину, затрагивают лигнин, вызывают более или менее глубокие изменения в его молекулах. С целью возможно более пощадить лигнин, предложено несколько других способов, более мягких, чем только что описанные. Так например.

¹ Weinmann, B., 62, 1637 [1929].

² Pringsheim, Magnus, H., 105, 179 [1919].

³ Исследованием отработавших сульфитных и щелочных растворов целлюлозных фабрик занимались многие химики, например Холмберг (Holmberg, B., 54, 2389 и 2417 [1921]; 56, 267 [1923]). О химических процессах, происходящих при варке с бисульфитом Са — см., например, Fuchs, B., 54, 484 [1921]. О действии водных растворов SO₂ — см. Cross, Engelstad, C., 1925, II, 786.

Кальб и Лизер¹ рекомендуют подвергать древесину кратковременному (2-часовому) действию сверхконцентрированной соляной кислоты при 0°, с последующей обработкой нерастворившегося остатка медно-аммиачным раствором. Фридрих² обрабатывает древесную муку уксусной кислотой, содержащей 3% HCl, нагревает 1/2 часа на водяной бане и осаждает лигнин из раствора водою; получается лигнин состава $C_{33}H_{36}O_{12}$, содержащий 14,9% (ОСН₃).

Герцог и Гильмер³ получали лигнин из соломы, обрабатывая ее 2-процентным раствором NaOH в метиловом спирте при обыкновенной температуре, без доступа воздуха и света; после электро-дialиза они получили препарат лигнина, растворимый не только в щелочах, но и в воде; спектр поглощения ультрафиолетовых лучей соответствует другим сортам лигнина.

Полученный тем или иным способом лигнин представляет собой аморфный порошок, окрашенный в желтый или более темный цвет, нерастворимый в воде и в органических растворителях; растворяется впрочем в кипящем феноле, но вероятно с химическими изменениями.⁴

Лигнин, полученный по способу Вильштеттера, оказался аморфным при рентгеноскопическом исследовании, тогда как лигнин, приготовленный с соблюдением более мягких условий, показал признаки кристалличности.⁵

Едва ли он существует как химический индивидуум, вернее он является сложною, трудно делимою смесью сходных веществ, причем состав смеси может быть и не одинаковым у различных растений и в различных частях одного и того же растения; состав смеси может меняться также и с возрастом растительной ткани, т. е. со степенью ее одревеснения.

Химический анализ различных препаратов лигнина дает колеблющиеся результаты; можно считать только твердо установленным, что в лигнине больше С, чем в целлюлозе — свыше 50% вместо 44,5% С целлюлозы.

Различные исследователи приписывают лигнину различные эмпирические формулы: $C_{20}H_2O_6$ (Ионас), $C_{22}H_{20}O_7$ (Хегглунд), $C_{33}H_{36}O_{12}$ (Фридрих), $C_{41}H_{40}O_{16}$ (Поуэлл и Уиттекер), $C_{10}H_{10}O_3$ (Класон) и т. д.

Что касается молекулярного веса лигнина, то различные исследователи оценивают его различно: по Фухсу он около 800, по Хегглунду — 400, по Доре и Бартон-Райту — 340, по Герцогу — 360 и т. д. Ведекинд и Кац⁶ определили молекулярный вес ацетилированного фенол-лигнина⁷ равным 250—270 в ледяной уксусной кислоте и около 1800 в феноле; они изучали также мономолекулярные

¹ Kalb, Lieser, B., 61, 1007 [1928].

² Friedrich, Ztschr. physiol. Chem., 176, 127. С., 1928, II, 1077.

³ Herzog, Hilmer, B., 62, 1601 [1929].

⁴ О растворимости лигнина в фенолах см. например А. Hilmer, С., 1926, I, 1889; о сплавлении с β-нафтолом — Küster, Schnizler, ibid., 1140.

⁵ Fuchs, Biochem. Ztschr., 192, 165. С., 1928, I, 2705.

⁶ Wedekind, Katz, B., 62, 1172 [1929].

⁷ Формула ацетилированного фенол-лигнина $C_{19}H_{20}O_6$ или удвоенная; Ведекинд и Кац разлагают ее, т. е. $C_{10}H_{14}O_4(ОСН_3)_2(ОСОСН_3)_2 \cdot (C_6H_4 \cdot ОСОСН_3)_2$; фенол-лигнин является продуктом присоединения 2 мол. фенола к 2 двойным связям лигнина.

пленки фенол-лигнина на поверхности воды; одной молекуле соответствует шайба площадью в $83,7 \text{ \AA}^2$ при толщине в $11,4 \text{ \AA}$; по мнению этих исследователей, молекулы лигнина — плоские, а целлюлозы — линейные.

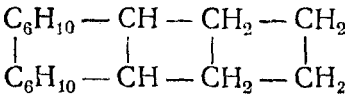
При различных химических превращениях лигнин обнаруживает присутствие в своей молекуле следующих групп: метоксильной OCH_3 , спиртовой и фенольной (OH) , группы акролеина— $\text{CH}=\text{CH}-\text{COH}$ ¹ метиленовой группы CH_2 , эфирного кислорода— O —.

Э. Шмидт ² нашел, что лигнин разрушается при последовательной обработке растительных материалов 0,2 норм. водным раствором ClO_2 и 2-процентным раствором Na_2SO_3 , или же просто раствором ClO_2 в уксусной кислоте; полисахариды и монозы остаются при этом нетронутыми, на них ClO_2 не действует. На основании своих опытов Шмидт дает следующую схему состава стенок растительных клеток:

| | | | |
|---------------|---|----------|---|
| Стенки клеток | { | скелет | { целлюлоза или хитин в сопровождении гемицеллюлоз и пентозанов. |
| | | инкрусты | { гексозаны и пентозаны, соединенные с частями стенок клеток, которые разрушаются действием ClO_2 . |

Лигнин содержит по Шмидту полиозы, которые остаются нетронутыми при разложении его действием ClO_2 ; полиозы эти принадлежат повидимому к классу гемицеллюлоз и содержат глюкуроновую кислоту. На присутствие в лигнине сахаристых веществ указывает и Хегглунд, ³ который получил *L*-арабинозу (16% от веса лигнина), а также и способные к брожению сахаристые вещества при гидролизе лигнина кипячением с разбавленными кислотами.

Для сравнения лигнина с углеводами Вильштеттер ⁴ подверг лигнин, целлюлозу, глюкозу и ксилозу восстановлению при нагревании в запаянных трубках с HJ и P (до 250°). Во всех случаях получилась смесь жидких и твердых углеводородов среднего состава $\text{C}_{18}\text{H}_{30}$, с молекулярным весом от 167 до 842, напоминающих гидроароматические углеводороды. Вильштеттер делает вывод, что сходные результаты говорят за структурное сходство лигнина с углеводами. Шраут ⁵ подробнее исследовал главную фракцию углеводородов Вильштеттера и доказывает ее идентичность с пергидро-9,10-бензофенантреном $\text{C}_{18}\text{H}_{30}$:



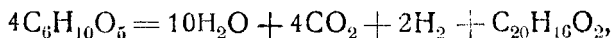
¹ Реакция карбонильной группы очень неясная и присутствие ее нельзя считать доказанным бесспорно.
² E. Schmidt и сотрудники, В., 54, 1860 и 3241 [1921]; 56, 23 и 1438 [1923]; 57, 1834 [1924]; 58, 1394 [1925]; 60, 503 [1927].
³ Hagglund, В., 56, 1866 [1923] и С., 1924, II, 624.
⁴ Willstätter, Kalb, В., 55, 2637 [1922].
⁵ Schraut, С., 1923, I, 1353 и С., 1924, I, 644.

Шраут приводит схему, объясняющую образование такого соединения из углеводов; он дает также возможную структурную формулу лигнина, которую мы однако не приводим ввиду ее проблематичности и громоздкости. За главную составную часть лигнина он считает полиозы, соединенные с гидроароматическим ядром, и рассматривает образование этого ядра как первую ступень в длительном геологическом процессе превращения углеводов в каменный уголь.

Сравнительные опыты химического воздействия на лигнин и целлюлозу производились и другими исследователями, причем, в противоположность результатам Вильштеттера, всегда обнаруживалась более или менее резко выраженная разница. Например Хейзер¹ сплавлял целлюлозу и лигнин с КОН; целлюлоза дает при этом щавелевую кислоту с очень хорошим выходом (90 — 100%), лигнин же наряду с этой кислотой дает и ароматические соединения — пирокатехин и протокатеховую кислоту; при ведении реакции в атмосфере индифферентного газа выходы пирокатехина повышаются до 23%, что указывает на ароматический характер лигнина.²

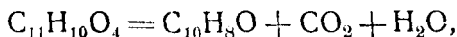
Фр. Фишер и Тропш³ тоже подвергли лигнин и целлюлозу сравнительному действию различных агентов, причем была констатирована разница в полученных продуктах.

Бергиус⁴ подвергал обугливанню целлюлозу и лигнин, подвергая их нагреванию с водой под сильным давлением до 340°. Целлюлоза подвергается при этом, примерно, следующему разложению:



продукт состава $C_{20}H_{16}O_2$ является смесью угля двух родов: α -состава $C_{20}H_{20}O_2$ (растворяется в смеси спирта и бензола, а также в щелочах) и β -состава $C_{20}H_{12}O_2$ (нерастворим).

Обугливание лигнина (из ели) совершается по следующему уравнению:



получается тоже смесь α - и β -угля, примерно в одинаковых количествах, тогда как в случае целлюлозы преобладает α -уголь. Лигнин мха ($C_{11}H_{18}O_8$) и плаунов ($C_{11}H_{12}O_5$) дали такие же результаты, как лигнин ели.

Горячим защитником ароматической природы лигнина является Класон,⁵ полагающий, что лигнин нужно рассматривать как кониферилловый паральдегид $[(CH_3O)(OH)C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CONH]_3$, ввиду сходства его с коричневым паральдегидом $(C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CONH)_3$.

Кониферилловый альдегид находится в близкой связи с ванилином и протокатеховой кислотой, которые при известных условиях могут быть получены из лигнина.

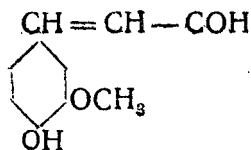
¹ Heuser, Winsvoold, B., 56, 902 [1923].

² По опытам Фрейденберга (Freudenberg, Harder, Market, B., 61, 1760 [1928]) выход протокатеховой кислоты при сплавлении лигнина с КОН не превышает 9—10%.

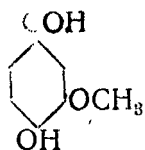
³ Fr. Fischer, Tropsch, B., 56, 2418 [1923] и С., 1923, III, 1400.

⁴ Bergius, Naturwiss., 16, 1.

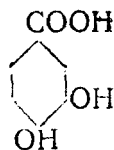
⁵ B., 58, 1761 [1925]; 62, 635 [1929].



Кониферилловый аммоний



Ванилин



Протокатеховая кислота

Новейшие исследования не подтвердили однако близкой связи лигнина с кониферилловым альдегидом. Паули¹ доказывает, что Класон при его опытах не имел в руках даже и следов кониферилового альдегида, который фактически не показывает никакой склонности к полимеризации; с другой стороны, кривая поглощения ультрафиолетовых лучей лигнином имеет некоторое сходство с кривыми поглощения кониферилловым спиртом и изоэйгенолом, но совершенно отличается от кривой поглощения кониферилового альдегида.²

Ароматический характер лигнина подтверждается также опытами Кюршнера,³ который исследовал продукты возгонки лигнина из различных растительных материалов; в возгоне получаются главным образом ванилиновая кислота и ванилин, в остатке—вещество, похожее на карамелин. Кюршнер выводит отсюда заключение, что в основе лигнина лежит бензольное ядро, замещенное в положениях 1, 3, 4; он принимает также, что в лигнине содержится глюкоза; при возгонке (при 200°) происходит расщепление лигнина на глюкозу и продукты ее разложения (CH_2O) и на вещество, из которого образуется ванилин; в состав этого вещества входит вероятно конифериновый комплекс.

В пользу ароматической природы лигнина говорят также опыты Фрейденберга;⁴ действие HJ на лигнин указывает на фенольную связь метильных групп в лигнине (ароматические метоксильные группы отщепляются медленнее, чем алифатические); если принять во внимание содержание кислорода в лигнине, то можно приблизительно вычислить, что углеводород, лежащий в основе лигнина, должен иметь состав, соответствующий формуле $\text{C}_{11}\text{H}_{14}$, которая указывает на ароматическое ядро; высокий показатель преломления света (1,61) тоже подтверждает ароматический характер лигнина.

По наблюдениям Фрейденберга,⁵ после удаления из древесины углеводов, лигнин сохраняет вид клеток, но объем их уменьшается, примерно, наполовину и остается очень рыхлая ткань; лигнин пронизывает стенки древесных клеток подобно сети (модель—тонкие прутья из свинца, образующие сеть). Остаточное вещество хорошо смачивается и впитывает в себя жидкость, но без набухания. Интерференция рентгеновских лучей очень слабая, лигнин не дает рентгенограмм, свойственных волокнам. Фрейденберг приписывает молекулам лигнина строение в виде длинных цепей, состоящих из остат-

¹ Pauly, Feuerstein, B., 62, 297 [1929]. Данные Паули подтверждают и Hilmer, Hellriegel, B., 62, 725 [1929].

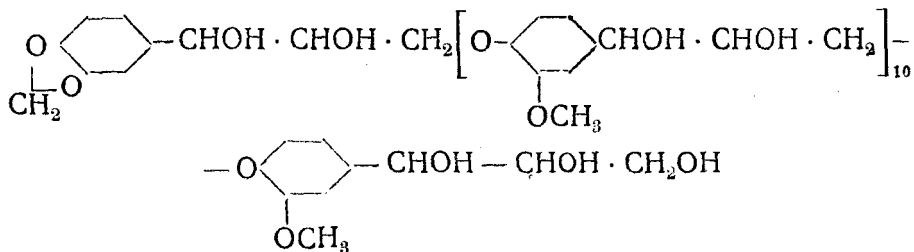
² Herzog, Hilmer, B., 60, 365 [1927].

³ Kürschner, C., 1925, II, 705, 914 и 1349.

⁴ Freudenberg, Bilz, Niemann, B., 62, 1555 [1929].

⁵ Freudenberg, Zocher, Dürr, B., 62, 1814 [1929]; 63, 2713 [1930].

ков ванилина и пиперонала (в отношении 10:1 или 11:1), судя по содержанию в нем 16—17% (OCH_3) и 1—2% CH_2O :



В этой формуле один остаток пиперонил-глицерина и 11 остатков ванилил-глицерина эфиробразно соединены друг с другом кислородными мостиками. Такая формула близко подойдет к результатам анализа лигнина (64,6% С; 5,7% Н; 17% (ОСН₃); 1,2% (СН₂О)), если принять, что из нее отщеплено 7 мол. Н₂О—с образованием кетонных, альдегидных и энольных групп. Различие между лигнином, содержащимся в древесине, и изолированным лигнином, большая химическая инертность этого последнего объясняется, по мнению Фрейденберга, тем, что в изолированном лигнине отдельные цепи соединены друг с другом путем конденсации или полимеризации, с образованием высокомолекулярных веществ, трудно реагирующих с О₂ и другими химическими агентами. Слабый пункт формулы Фрейденберга—многочисленные кетонные группы, присутствие которых доказать не удается, но возможно, что они содержатся в энольной форме. Неясна также средняя длина цепей.

По мнению Поуэлла и Уиттекера¹ лигнины различного происхождения—дериваты одного и того же гидроксильного соединения и отличаются лишь числом метоксильных групп; в среднем содержатся 4(ОН₃) и формула лигнина C₄₅H₄₈O₁₆. В основе лигнина лежит лигнол C₄₁H₄₀O₁₈ или C₃₈H₃₀O₄(CO)(COH)(OH)₉. При действии фенолгидразина в молекулу лигнина вступают до трех остатков фенолгидразина.

Если в химическом отношении лигнин менее стоек, чем целлюлоза, то биологически он, наоборот, гораздо прочнее целлюлозы. Целлюлоза сравнительно легко превращается в растворимые вещества при бактериальном брожении, биологическое же разложение лигнина идет лишь с большим трудом; до сих пор не найдено специфических энзим, производящих расщепление лигнина.² Некоторые исследователи ставят в связь с этим геологическое образование ископаемых углей—лигниновая гипотеза каменного угля.³ Некоторое подтверждение этим взглядам можно видеть в опытах Пиктэ,⁴

¹ Powell, Whittaker, Soc., 127, 132 [1925].

² Прингсхейм (Pringsheim, Fuchs, В., 56, 2095 [1923]) наблюдал частичное разрушение лигнина микроорганизмами лесной земли. Во всяком случае несомненно, что и лигнин, хотя и медленнее целлюлозы, все же разрушается бактериями—всевозможные растительные остатки в конце концов гнивают и истлевают, хотя, например, третья часть их (по весу) составляет лигнин.

³ Fr. Fischer, Schrader: Entstehung und chemische Struktur der Kohle. Essen 1922.

⁴ Pictet, Gaulis, Helv., 6, 627 [1923]. C., 1913, III, 1070.

который получил при сухой перегонке лигнина в вакууме (при давлении в 25 мм и 350—390°) те же продукты, что и из каменного угля (при тех же условиях); левоглюкозан, характерный для целлюлозы, совсем не образуется ни из угля ни из лигнина.¹ Полученный деготь состоял из гидроароматических углеводородов и фенолов, из которых был изолирован эйгенол; в образовании эйгена Пиктэ видит подтверждение взглядов Класона. Пиктэ обнаружил в торфе присутствие метоксильных групп (3,3%), а также и в каменном угле (0,2—0,8%), и ставит это в связь с метоксильными группами лигнина (около 16%). Пиктэ принимает присутствие в лигнине гидроароматических ядер.

Таким образом до сих пор еще окончательно не выяснена химическая природа лигнина и его структурная связь с углеводами, генетическая связь с которыми в растениях несомненна. Невыясненным остается также вопрос о том, каким образом связаны между собою в стенках растительных клеток целлюлоза и лигнин—соединены ли они химически по типу эфиров, или ассоциированы, или же имеет место простая механическая инкрустация по типу коллоидов.

Гесс, например, настаивает на том, что лигнин совершенно не связан с целлюлозой и является только склеивающим или цементирующим веществом; такого же мнения придерживаются Ведекинд, Кац и др.; ботаники рассматривают лигнин как вещество так называемой межклеточной пластинки. По мнению же Класона лигнин содержится в древесине в виде глюкозида; способные к брожению сахаристые вещества сульфитных щелоков обязаны своим происхождением именно этим глюкозидам лигнина.

Задача разделения лигнина, по всей вероятности представляющего смесь сходных веществ, на индивидуумы так же трудна, как и в случае высокомолекулярных белков и высших углеводов. Но ввиду оживившегося интереса к лигнину среди современных исследователей можно надеяться, что и в этой области вскоре будут достигнуты значительные результаты, которые бросят яркий свет на неясную до сих пор химию лигнина и других инкрустов.

В заключение этой главы скажем еще несколько слов о способах улучшения усваиваемости соломы и других малоценных кормов путем нарушения связи целлюлозы с инкрустами. Так как лигнин несравненно труднее поддается (или же совсем не поддается) действию энзим бактерий и инфузорий, живущих в пищеварительном тракте жвачных животных (см. выше, стр. 199), то он, будучи тесно связан с целлюлозой, предохраняет ее от действия энзим и препятствует полезной работе микроорганизмов. Во время войны в Германии вследствие острого недостатка корма для скота обратили внимание на это обстоятельство и в результате были введены различные способы улучшения питательных свойств соломы химической обработкой, при которой отчасти нарушается связь инкрустов с целлюлозой и удаляется кремнекислота, тоже препятствующая усвоению.

Сначала пользовались для этого нагреванием с 8-процентным раствором NaOH под давлением в 4—5 ат, затем перешли

¹ О сухой перегонке в вакууме целлюлозы и лигнина см. также Fr. Fischer, Tropsh, loc. cit.

к нагреванию в открытых котлах (способ Колсмана) и к действию полуторапроцентного раствора NaOH на холоду (способ Бекманна); по Прингсхейму тех же результатов можно достигнуть трехчасовым кипячением с 8-процентным раствором соды.¹ При обработке по указанным способам усваиваемость с 32—37% (в соломе) повышается до 70—75%; получаемый продукт (Kraftstroh или Strohkraftfutter) применялся в Германии в военное время в широком масштабе.

Опыты с древесными опилками не дали таких благоприятных результатов; для того чтобы сделать их усваиваемыми, требуется применение уже гораздо более концентрированных растворов NaOH и более продолжительное нагревание под давлением, одним словом, требуются условия, приближающиеся к процессам писчебумажного производства. Вероятная причина различного отношения соломы и древесины к одинаковой обработке заключается в том, что в древесном лигнине кислотные группы, обуславливающие сравнительно легкую растворимость лигнина в щелочах, этерифицированы и эфиры эти должны быть омылены более энергичным действием щелочей для перевода лигнина в раствор; одновременно происходит также отщепление ацетильных групп лигнина.

VIII. ХИТИН.

Единственный известный в природе высший полисахарид, содержащий азот,—хитин—был открыт около 100 лет назад Ожье (1823 г.). Хитин является главной составной частью панцирей и жестких покровов многих членистоногих: раков, насекомых и др. В мире растений тоже встречается хитин, он образует например оболочки различных грибов.² Оболочки некоторых бактерий (сенной, туберкулезной) тоже повидимому состоят из хитина. Одни исследователи считают животный хитин идентичным с растительным, другие отрицают это; не вполне доказана однородность хитина даже у одного и того же насекомого или ракообразного—здесь мы встречаемся, благодаря физическим свойствам хитина, с теми же затруднениями, как и в случае целлюлозы, лигнина и т. п.

Кнехт и Гибберт³ рекомендуют следующий способ изолирования густого хитина из панцирей раков: панцири смалывают в муку, кипятят с водой, обрабатывают несколько раз разбавленной соляной кислотой и горячим раствором NaOH, экстрагируют спиртом и эфиром, растворяют в концентрированной соляной кислоте и осаждают выливанием в воду; выход около 25%.

Подобно целлюлозе хитин не кристаллизуется и нерастворим в воде и органических растворителях; в отличие от нее он нерастворим и в реактиве Швейцера; подобно крахмалу он весьма устойчив к действию щелочей.

¹ Предложены также и другие способы: действие HNO_3 , NaNO_3 , MgCl_2 и т. д.; см. например Altmann, Ch. Z., 48, 436.

² См. например Проскуряков, Biochem. Ztschr., 167, 68.

³ Knecht, Hibbert, Journ. Soc.; Dyers Colourist, 42, 343 [1926]. С., 1927, II, 90.

При рентгеноскопическом исследовании хитин оказался кристаллическим.¹ Он дает рентгенограммы (кольца Дебай-Шерера), указывающие на беспорядочное расположение кристаллитов; если же изолировать отдельные слои хитинового панцыря жуков обработкою смесью глицерина с 25% соляной кислоты, то получаются рентгенограммы, весьма сходные с рентгенограммами целлюлозы и с тем же главным периодом в 10,4 Å. Элементарный параллелепипед—гексагональной системы и имеет объем в $4280 \cdot 10^{-24}$ см³, что соответствует примерно 18 остаткам ацетилованного ангидрида глюкозамина. Скрытая кристалличность хитина проявляется также в его способности к двойному преломлению света.²

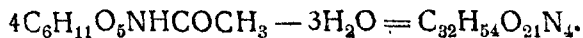
Веймарн³ нашел, что хитин, подобно целлюлозе, растворяется в концентрированных растворах многих солей (LiCNS, CaCl₂ и др.), причем получают коллоидальные растворы, сходные с аналогичными растворами целлюлозы.

Шмид⁴ получил Na-соединение хитина при действии на него раствором Na в жидком NH₃; соединение содержит 1 атом Na на 1 атом N.

При сплавлении хитина с едким кали не только отщепляются ацетильные группы, но происходят и более глубокие изменения в молекуле хитина—он превращается в так называемый хитозан, сохраняющий еще строение хитина и отличающийся от него растворимостью в разбавленных кислотах. Состав хитозана C₂₈H₅₀O₁₉N₄, он дает кристаллический хлоргидрат, с HNO₃ количественно превращается в хитозу.

Хитин растворяется в концентрированной соляной кислоте, причем показывает сначала уд. вращение = -14,1°, которое постепенно уменьшается и меняет знак вследствие гидролитического расщепления хитина с образованием d-глюкозамина (см. выше, стр. 94).

Элементарная формула хитина не установлена еще окончательно; по Ирвину⁵ она C₃₀H₅₀O₁₉N₄, по Котаке и Сера⁶ C₃₂H₅₄O₂₁N₄. Последняя формула соответствует четырем соединенным между собою остаткам глюкозамина с ацетилованными аминогруппами:



Присутствие ацетильных групп обнаруживается при осторожном гидролизе хитина—образуется ацетилглюкозамин с ацетильной группой у азота.⁷

Каррер и Смирнов⁸ предполагают, что глюкозаминовые остатки соединены в хитине атомами азота; при перегонке хитина с Zn-пылью

¹ Herzog, Naturwiss., 12, 955 [1924]. Gonnell, Ztschr. physiol. Chem., 18, 152. C., 1926, I, 2676.

² Möhring, Kolloidchem. Beihefte, 23, 162. C., 1926, II, 2532.

³ Weimann, Kolloid Ztschr., 40, 120 [1926]. C., 1927, I, 38 и 240.

⁴ L. Schmidt, Waschkau, Ludwig, Monatsh. Chem. 49, 107. C., 1928, II, 1761.

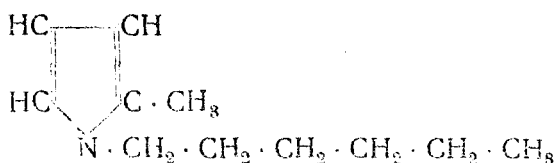
⁵ Irvine, Soc., 95, 564 [1909].

⁶ Kotake, Sera, H., 88, 56 [1913].

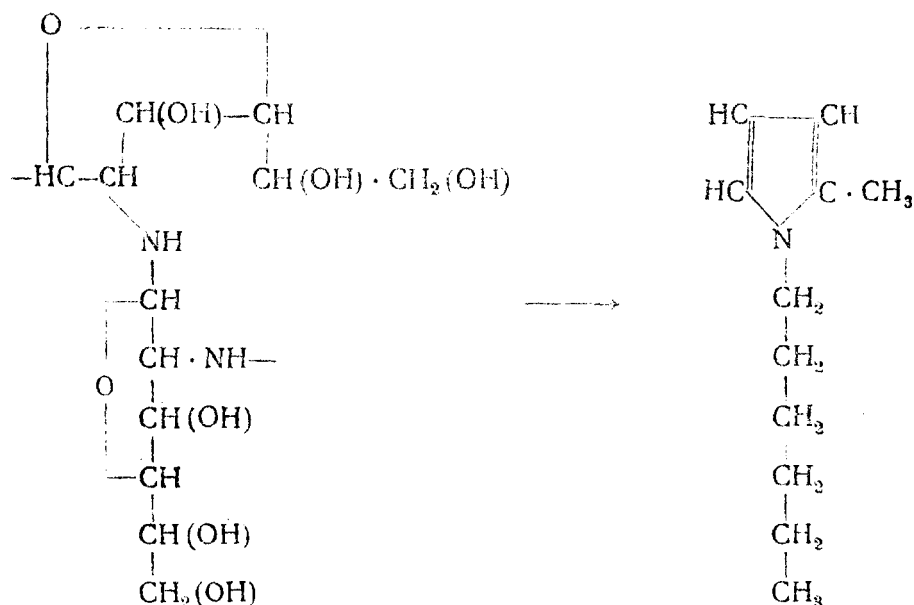
⁷ Fränkel, Kelly, M., 23, 123 [1902].

⁸ Karrer, Smirnoff, Helv., 5, 832 [1922]; 7, 1039 [1924].

они получили хитопиррол $C_{11}H_{19}N$, идентичный с синтетическим 2-метил-1-гексилпирролом.



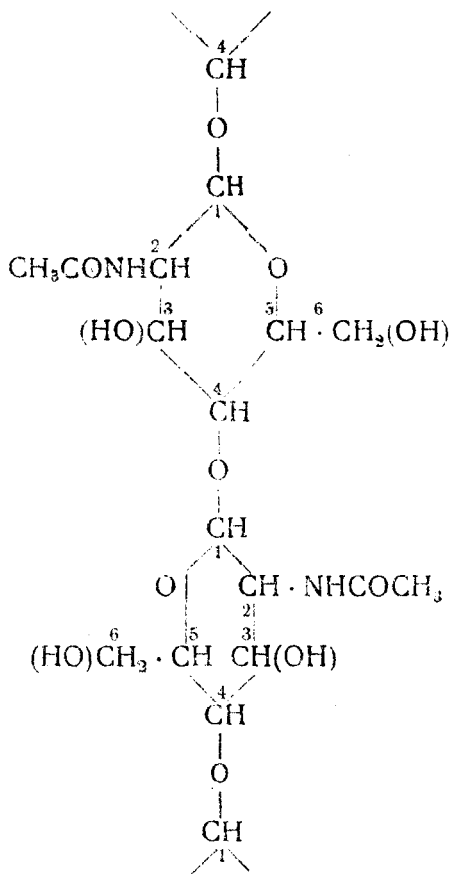
Гексильная группа обязана своим происхождением, очевидно, одному остатку глюкозамина, а ядро пиррола—другому. Строение каждого звена элементарной молекулы хитина (опуская ацетильные группы) и образование хитопиррола можно формулировать по Карреру таким образом:



К. Мейер и Марк¹ принимают однако, что хитин построен аналогично целлюлозе; молекулы его имеют вид длинных цепей, состоящих из кольцевых остатков ацетилированного глюкозамина, которые соединены между собою гликозидоподобно кислородными мостиками, а не посредством групп NH, как это полагает Каррер; в пользу такого строения говорит давно известный факт,² что при осторожном гидролизе хитина получается ацетилированный глюкозамин.

¹ К. Meyer, Mark, B., 61, 1936 [1928], Z. ang. Ch., 41, 935 [1928].

² Fränkel, Kelly, loc. cit.



Часть цепи в молекуле
хитина

Мицеллы хитина, по мнению Мейера, такой же величины, как у целлюлозы, и состоят из 1000—2000 остатков ацетилированного глюкозамина.

Хитин очень стоек биологически; пока не найдено еще в организмах растений и высших животных специфических энзим, расщепляющих хитин; но все же существуют бактерии, например *Bacillus chitinovor*, разлагающие хитин и препятствующие его накоплению в природе.

В настоящее время делаются попытки применения хитина для изготовления искусственного шелка.¹

¹ См. например Kunike, Kunstseide, 8, 182. По его утверждению, применяя растворы хитина в кислотах, можно получить искусственный шелк в 1½ раза более прочный, чем обычный искусственный шелк; нити его отличаются матовым блеском, весьма похожи на натуральный и ацетатный шелк; из хитина можно повидимому получать также и хорошие filmy.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Агар-агар** 229.
Акроза 18, 92, 94.
Активность оптическая 7.
Алкалицеллюлоза 190, 211.
Аллоза 89.
Альдогексозы 65.
Альдозы 16.
Альдопентозы 55.
Альтроза 89.
Амигдалин 73.
Амилан 228.
Амилобиоза 132.
Амилоза 158, 159.
Амилозан 150.
Амилозы 147.
Амилоид 193.
Амилопектин 158, 159, 160.
Амилотриоза 135.
Ангидриды глюкозы 69.
Апиоза 63.
Арабан 227, 232.
Арабиаль 58.
Арабиноза 57.
Арабит 57.
Арбутин 73.
Асимметрический синтез 12.
 " углерод 9.
Ассимиляционный процесс 21.
Ассоциация 154.
Ахроодекстрины 162.
Ацетат целлюлозы первичный 201, 213.
 " вторичный 202, 213.
Ацетатный шелк 213.
Ацетилование глюкозы 29.
 " инулина 180.
 " крахмала 180.
 " целлюлозы 201, 213, 222.
Ацетобромглюкоза 201.
Ацетоллиз целлюлозы 198.
Биозан 198.
Биохимические синтезы 124.
Брожение ацетонное 109.
 " бутиловое 109.
 " водородное 200.
 " глицериновое 106.
 " лимоннокислое 104.
 " маслянокислое 104.
Брожение метановое 200.
 " молочнокислое 106.
 " спиртовое 105.
Бромметилфурфурол 196.
Вискоза 207, 212.
Вязкозный шелк 211.
Вывод конфигураций моноз 98.
Галактаны 228.
Галактоза 84.
Галактозан 85.
Галактоманнаны 228.
Галактоновая к. 87.
Галактуронвая к. 87.
Гексатриоза Линга 135.
Гекситы 66.
Гексозаны 227.
Гексозы 65.
Гемицеллюлозы 224.
Гентианоza 127, 146.
Гентиобиоза 119, 124, 127.
Гептозы 97.
Гидразоны 31, 32.
Гидрат-целлюлоза 189, 190.
Гидроглюкаль 78.
Гидролиз крахмала 161.
 " целлюлозы 195.
Гидроцеллюлоза 193.
Гликоген 177.
Глицерин 106.
Глицериновый альдегид 52.
Глицероза 18.
Глюкаль 78.
Глюкодезоза 78.
Глюкоза 67.
Глюкозамин 95.
Глюкозаминовая к. 95.
Глюкозан 70.
Глюкозиды 71.
Глюконовая к. 80.
Глюкоэноза 79.
Глюкуроновая к. 81, 236.
Гулоза 89.
Гуммиарабик 235.
Дезозы 78.
Дезоксиглюкоза 78.
Декстрины 161.

Декстрины кристаллические 147.
технические 167.

Декстро́за 67.
Денитрация 211.
Деполимеризация 154.
Десульфирование 213.
Диабет 67.
Диамилло́за 112, 149.
Диастаз 125.
Диастереоизомерия 11.
Дигексозан 163.
Дигитоксоза 55.
Диглюкан 121.
Диглюко́зан 151.
Дилевоглюко́зан 151.
Димедон 21.
Диоксиацетон 53.
Диссоциация 154.
Древесина 185.
Дубильные вещества 74.
Дульцит 86.

Желоза 160.

Идло́за 89.
Изидиамилло́за 150.
Изодиглюкан 121.
Изолакто́за 131.
Изолихенин 228.
Изомальто́за 118, 126.
Изосахарозан 140.
Инверсия сахара 141.
Инвертин 111, 143.
Инвертированный сахар 141.
Инкрустирующие вещества 237.
Инулан 182.
Инулин 179.
Искусственный шелк 209.

Намедн 235.
Карамелан 140.
Карамелен 140.
Карамелизация сахара 140.
Карбоксилаза 105.
Карубан 228.
Качественные реакции на монозы 38.
Кетогексозы 89.
Кетопентозы 56.
Классификация углеводов 14.
Клетчатка 185.
Количественное определение крахмала 176.
Количественное определение лигнина 186.
Количественное определение мопо́з 40.
Количественное определение целлюлозы 187.
Коллодий 207.
Коллодионная вата 209.
Крахмал 155.
Кристаллиты 214, 215, 219.
Ксантогенат целлюлозы 207.
Ксантогенирование 207.
Ксилан 225.

Ксилит 60.
Ксило́за 59.
Ксилоно́вая к. 60.

Лакта́за 130.
Лактобионо́вая к. 129.
Лакто́за 117, 124, 129.
Лактозан 131.
Левоглюко́зан 69.
Левулино́вая к. 37.
Левуло́за 89.
Лигнин 237.
Ликсоза 62.
Лихенин 227.
Лихозан 71, 227.
Люпеза 228.

Мальта́за 125, 126.
Мальтобионо́вая к. 116, 126.
Мальтодекстрины 162.
Мальто́за 111, 114, 116, 124, 125.
Мальтоль 168.
Мавна 83, 86, 136, 146.
Маннаны 82, 228.
Манниотриоза 133.
Маннит 84.
Манно́за 82.
Манноно́вая к. 84.
Манносахарная к. 84.
Манноцеллюло́за 224.
Медноаммиачный шелк 211.
Медные числа 187.
Меласса 138.
Мелицитоза 146.
Мелиби́оза 120, 131.
Мерсеризация 190, 211, 219.
Метилглиоксаль 105.
Метилглюкозиды 36, 72.
Метиленитан 18.
Метилирование крахмала 171.
целлюлозы 208.
Метилпентозы 63.
Метоза 19.
Мицеллы 214, 219.
Молочный сахар 129.
Монозы 16.
Мультиротация 9.
Мутаротация 9.

Натронный способ 187.
Нитратный шелк 210.
Нитроцеллюло́за 203.
Номенклатура полисахаридов 111.
Нонозы 97.

Оза́зоны 32.
Озамины 96.
Озоны 32.
Оксиметилфурфурол 92.
Оксимы 33.
Оксинитрилы 34.
Оксицеллюло́за 194.
Окталевоглюко́зан 151.
Октозы 97.

Оптическая активность 7.
 " изомерия 9.
 Оптические антиподы 10.
 Осахаривание крахмала 161.
 " целлюлозы 195.
Пектиновые вещества 229.
 Пентиты 56.
 Пентозаны 225.
 Пентозы 55.
 Пергамент 193.
 Пиранозы 51.
 Пировиноградная к. 105.
 Пироксиллин 206.
 Полиаминозы 147.
 Полиглюкозаны 124, 151.
 Полимеризация 153.
 Полимерногомологические ряды 222.
 Полиозы несакхароподобные 152.
 " сакхароподобные 110.
 Полисахариды второго порядка 152.
 " первого порядка 110.
 " типа амилозы 147.
 " типа ангидрозы 113, 151.
 Полисахариды типа мальтозы 125.
 " типа трегалозы 136.
 Поляриметры 8.
 Порох бездымный 206.
 Правила Гудсона 100.
 Прокеллоза 134.
 Прядение мокрое 212.
 " сухое 210.
Раминоза 133.
Рамноза 64.
 Расщепление рацемических соединений 13.
 Рафинирование сахара 138.
 Раффиноза 124, 131, 144.
 Рацемические соединения 11.
 Реверсия 118.
 Ревертоза 124.
 Рентгеноскопич. исслед. крахмала 157.
 Рентгеноскопич. исслед. целлюлозы 188, 192, 214.
 Рибоза 62.
 Родеола 65.
Сахар виноградный 67.
 " инвертированный 141.
 " молочный 129.
 " свекловиный 136.
 " тростниковый 136.
 Сахароза 141, 143.
 Сахараты 137, 139.
 Сахарная к. 81.
 Сахароза 115, 122, 136.
 Сакхароподобные полиозы 110.
 Свеклосахарное производство 137.
 Синистрин 184.
 Синтезы моносах. 20.
 " полисах. 118.
 Слизовая к. 87.

Слизь растительные 229.
 Созревание вискозы 207.
 Солома 243.
 Сорбит 79.
 Сорбоза 93.
 Стабилизация ацетатов целлюлозы 203.
 Стабилизация нитратов целлюлозы 203.
 Стахиоза 147.
 Стереоизомерия 9.
 Строение крахмала 172.
 " моносах. 42.
 " полисахаридов 111.
 " хитина 246.
 " целлюлозы 214.
 Стронциановый способ 138.
 Сульфаты целлюлозы 202.
 Сульфатная целлюлоза 187.
Тагатола 94.
 Талоза 88.
 Таннин 74.
 Тетраамилоза 148, 149.
 Тетраглюкозан 151.
 Тетралевоглюкозан 151.
 Тетраметил-галактоза 86.
 " глюкоза 75.
 " фруктоза 91.
 Тетрозы 53.
 Трегалоза 112, 136.
 Тригексозан 163, 165.
 Триметил-арабиноза 58.
 " глюкоза 75.
 " фруктоза 91.
 Триозы 52.
 Туницин 224.
 Тураноза 129.
Удельное вращение 8.
 Укорочение цепи дисахаридов 117.
 Укорочение цепи моносах. 31, 33.
Фенилгидразоны 31.
 Фенилозаоны 32.
 Флороглюциновый способ 37, 41.
 Формоза 18.
 Фотохимический синтез 24.
 21. " " в растениях
 Фруктоза 89.
 Фукоза 65.
 Фуранозы 51.
 Фурфурол 37, 41.
Хитин 244.
 Хитоза 95.
 Хитозан 245.
 Хитозамин 94.
 Хлорофилл 22.
Целлобиоза 125, 128, 199.
 Целлобионовая к. 128.
 Целлоглюкозан 71, 201.
 Целлоза 128.
 Целлопозеоноза 129.

Целлотетраоза 197.
Целлотриоза 134, 197.
Целлюлаза 201.
Целлюлоза 185.

" А 193, 201.
" альфа 187.
" бета 177.
" гамма 187.
" натронная 187.
" стандартная 186.
" сульфитная 187.
" хлопковая 185.

Целлюлоид 206.

Шелк искусственный 209.

Эмульсин 111, 124.
Энзимы 103.
Эпимерия 34, 82, 88.
Эритроамилоза 160.
Эритроза 54.
Эритрулоза 55.
Эфиры крахмала 169.
Эфиры целлюлозы 201.

Ответственный редактор *Ю. Арбузов.*

Сдана в набор 26/II 1932 г.

Формат 62×94.

Уполн. Главлита № Б-19783.

Технический редактор *Н. Москвичева.*

Подписана к печати 15/IV 1932 г.

НХ — ОНТИ № 1256/м.

Тип. зн. в 1 печ. л. 52 416.

Тираж 7 000—15³/₄ л.

Заказ № 2327.

ВОЗМОЖНЫЕ КОНФИГУРАЦИИ ПЕНТОЗ И ГЕКСОЗ И СООТВЕТСТВУЮЩИХ ИМ МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ И КИСЛОТ.

| A | + I | - I | + II | - II | + III | + IV | - III | - IV | | | | | | | | |
|--|--|--|---|--|---|--|--|---|--|---|---|---|--|---|---|---|
| 1) Конфигурации альдопентоз и пентоновых кислот. | 1. CON_2H (или CO_2H) H — OH H — OH H — OH CH_2OH <i>d</i> -рибоза | 2. CON_2H HO — H HO — H HO — H CH_2OH <i>l</i> -рибоза | 3. CON_2H H — OH HO — H H — OH CH_2OH <i>l</i> -ксилоза | 4. CON_2H HO — H H — OH HO — H CH_2OH <i>d</i> -ксилоза | 5. CON_2H H — OH H — OH HO — H CH_2OH <i>l</i> -лихтсоза | 6. CON_2H H — OH HO — H HO — H CH_2OH <i>l</i> -арабиноза | 7. CON_2H HO — H HO — H H — OH CH_2OH <i>d</i> -лихтсоза | 8. CON_2H HO — H H — OH H — OH CH_2OH <i>d</i> -арабиноза | | | | | | | | |
| | 9. CH_2OH (или CO_2H) H — OH H — OH H — OH CH_2OH (или CO_2H) адонит | | 10. CH_2OH H — OH HO — H H — OH CH_2OH ксилит | | 11. CH_2OH H — OH H — OH HO — H CH_2OH <i>l</i> -арабит | | 12. CH_2OH HO — H HO — H H — OH CH_2OH <i>d</i> -арабит | | | | | | | | | |
| B | +, - I | | +, - II | | +, III, IV | | - III, IV | | | | | | | | | |
| C | + I | - I | + II | + III | - II | - III | + IV | + V | - IV | - V | + VI | - VI | + VII | - VII | + VIII | - VIII |
| 3) Конфигурации альдогексоз и гексоновых кислот. | 13. CON_2H (или CO_2H) H — OH H — OH H — OH H — OH CH_2OH <i>d</i> -аллоза | 14. CON_2H HO — H HO — H HO — H HO — H CH_2OH <i>l</i> -аллоза | 15. CON_2H H — OH H — OH H — OH HO — H CH_2OH <i>l</i> -галактоза | 16. CON_2H H — OH HO — H HO — H HO — H CH_2OH <i>l</i> -альтроза | 17. CON_2H HO — H HO — H HO — H H — OH CH_2OH <i>d</i> -галактоза | 18. CON_2H HO — H H — OH H — OH H — OH CH_2OH <i>d</i> -альтроза | 19. CON_2H H — OH H — OH HO — H H — OH CH_2OH <i>l</i> -гулоза | 20. CON_2H H — OH H — OH H — OH H — OH CH_2OH <i>l</i> -глюкоза | 21. CON_2H HO — H HO — H H — OH HO — H CH_2OH <i>d</i> -гулоза | 22. CON_2H H — OH HO — H H — OH H — OH CH_2OH <i>d</i> -глюкоза | 23. CON_2H H — OH H — OH H — OH HO — H CH_2OH <i>l</i> -манноза | 24. CON_2H HO — H HO — H H — OH H — OH CH_2OH <i>d</i> -манноза | 25. CON_2H H — OH HO — H H — OH HO — H CH_2OH <i>d</i> -идоза | 26. CON_2H HO — H H — OH HO — H H — OH CH_2OH <i>l</i> -идоза | 27. CON_2H HO — H H — OH H — OH HO — H CH_2OH <i>l</i> -галактоза | 28. CON_2H H — OH HO — H HO — H HO — H CH_2OH <i>d</i> -галактоза |
| | 29. CH_2OH (или CO_2H) H — OH H — OH H — OH H — OH CH_2OH (или CO_2H) | | 30. CH_2OH H — OH H — OH H — OH HO — H CH_2OH | | 31. CH_2OH HO — H HO — H HO — H H — OH CH_2OH <i>d</i> -талиит | | 32. CH_2OH H — OH H — OH HO — H H — OH CH_2OH <i>l</i> -сорбит | | 33. CH_2OH HO — H HO — H H — OH HO — H CH_2OH <i>d</i> -сорбит | | 34. CH_2OH H — OH H — OH HO — H HO — H CH_2OH <i>l</i> -маннит | | 35. CH_2OH HO — H HO — H H — OH H — OH CH_2OH <i>d</i> -маннит | 36. CH_2OH H — OH HO — H HO — H HO — H CH_2OH <i>d</i> -идит | 37. CH_2OH HO — H H — OH HO — H H — OH CH_2OH <i>b</i> -идит | 38. CH_2OH HO — H H — OH HO — H HO — H CH_2OH дульцит |
| D | +, - I | | + II, III | | - II, III | | + IV, V | | - IV, V | | + VI | - VI | + VII | - VII | +, - VIII | |