

М. Крамер

Сахара и их производные

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 57
ББК 28
М11

М11 **М. Крамер**
Сахара и их производные / М. Крамер – М.: Книга по Требованию, 2017. –
228 с.

ISBN 978-5-458-37051-6

ISBN 978-5-458-37051-6

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2017

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2017

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



Серия Книжный Ренессанс

www.samizday.ru/reprint

ВСТУПЛЕНИЕ.

Литература, касающаяся сахаров, достигла за последние годы таких размеров, что разобрать и процитировать все работы нет никакой возможности. Ввиду этого мы принуждены ограничиться ссылкой лишь на некоторые наиболее выдающиеся труды.

Будучи стеснены рамками этой книги, мы лишены возможности выпустить труд, вполне исчерпывающий вопрос об углеводах, и в виду этого принуждены не касаться совершенно биологической, медицинской, технической и аналитической стороны этого вопроса и потому отсылаем заинтересованного читателя к специальным работам на соответствующие темы.

Цель настоящей монографии дать сводку современных взглядов на структуру сахаров. Читатель, желающий познакомиться с деталями вопроса, может обратиться помимо больших энциклопедий также к следующим работам:

Armstrong: The simple carbohydrates and the glucosides (London and New-York, 1919).

Böseken: The configuration of the saccharides; Part I, Monosaccharides; Part II, Polysaccharides (перевод с голландского). (Leyde).

Fischer: Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente, том I, 1884—1908 (Berlin, 1909); том II, 1908—1919. (Berlin, 1922). (В этих томах собраны статьи, напечатанные автором ранее в различных периодических изданиях).

Van der Haar: Anleitung zur Trennung und Bestimmung der Monosaccharide. (Berlin, 1920).

Heuser: Lehrbuch der Cellulosechemie. (Berlin, 1921).

Pringsheim und Leibowitz: Zuckerchemie. (Leipzig, 1925).

Pringsheim: Die Polysaccharide. 2-oe изд. (Berlin, 1923).

Maquenne: Les sucres et leurs principaux dérivés. (Paris, 1900).

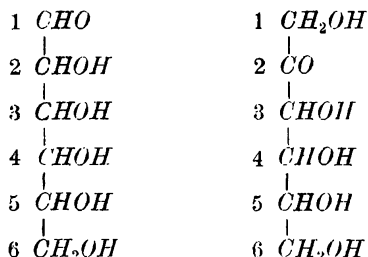
Sidersky: La fabrication du sucre. (Encyclopédie scientifique). (Paris, 1913.)

Номенклатура и обозначения в химии сахаров до сих пор являются совершенно не установленными. В различных странах, одновременно, находятся в употреблении совершенно различные обо-

значения, а это, конечно, чрезвычайно затрудняет библиографические исследования. Ввиду этого нам кажется необходимым указать на те обозначения, которые будут употребляться в настоящей работе.

Приставки *d*-и *l*-употребляются, согласно Розанову и Волю, для обозначения соотношений между сахаром и тем или другим антиподом глицеринового альдегида, не считаясь с направлением силы вращения данного вещества. (Нужно заметить, что при этом старые названия *l*-ксилозы, *l*-гулозы и т. п., данные естественной ксилозе и ее производным, должны быть изменены на *d*-ксилозу, *d*-гулозу и т. д.).

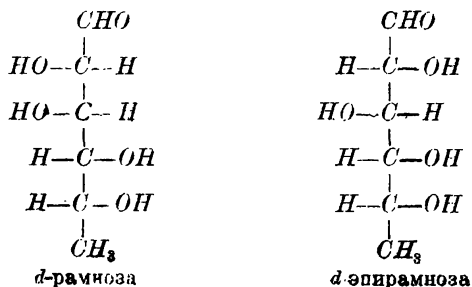
Для обозначения местоположения замещающих групп атомы углерода перенумерованы; для альдоз за 1-ый принят псевдо-альдегидный углерод, для кетоз—тот, который находится по соседству с кетонной группой.



Обозначения α и β употребляются, согласно Гудзону, для указания конфигурации псевдо-альдегидного углерода, так, чтобы разность из сил вращения $[\alpha]_D$ α — $[\alpha]_D$ β для каждого сахара была бы того же знака, как и у глюкозы: $+$ в серии *d*, — в серии *l*. Эти обозначения не следует путать с греческими буквами, которые одно время были в употреблении в Англии и указывали место замещающих групп в молекуле (см. главу „Структура сахаров“).

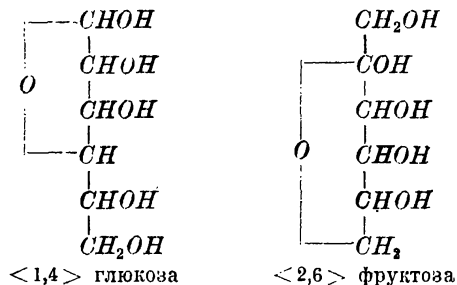
Термины „эпимерия“, „эпимер“ употребляются по Вотошек для указания, что сахара различаются между собою только по конфигурации 2-го углерода.

Например:

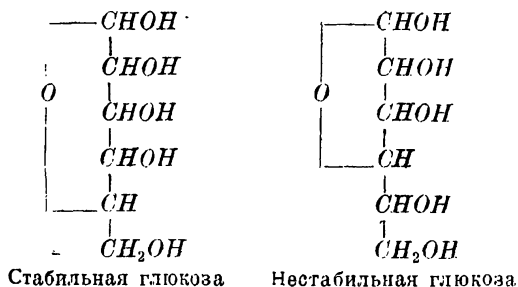


Производные, содержащие кольцо, отличное от того, которое содержит свободный сахар, отмечались знаком γ ; но к этому обозначению прибегали только в виде исключения и в тех случаях, где это вошло в общее употребление. Ему предпочитали (по Бриделю) обозначение „нестабильная форма“ в противоположность „нормальной“, или „стабильной форме“ сахаров. В тех случаях, когда сама форма кольца известна, она обозначена цифрами, заключенными в скобки ¹⁾.

Например:



Чтобы сообразоваться с принятым до сих пор взглядом и не запутать читателя, предлагая ему формулы непривычного вида, мы обозначили глюкозу и ее производные в виде фурановых формул отнюдь не считая их доказанными. Наоборот, мы считаем весьма правдоподобным взгляд, высказанный недавно Хеуорсом, (Haworth) который приписывает фурановую формулу „нестабильной глюкозе“, в молекуле же „стабильной глюкозы“ предполагает содержание кольца окиси-пентаметилена:

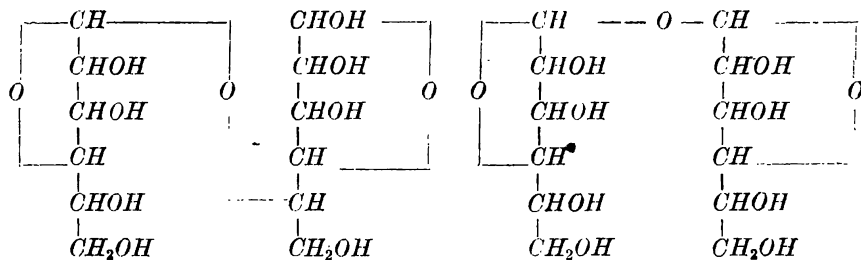


Вполне очевидно, что если эти формулы найдут всеобщее признание, то и современные представления должны быть изменены. В главе VII будут приведены доводы в пользу формулы Хеуорса и те изменения в формулах, которые нужно произвести, основываясь на новой системе. Далее нами указаны детали некоторых из этих изменений.

¹⁾ О предложении более полной номенклатуры см. Вегтманн, 5.

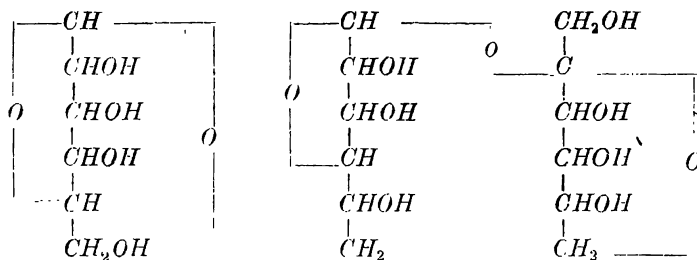
Полисахариды рассматриваются нами, как гликозиды. В полисахаридах группа, несущая свободный псевдоальдегидный углерод, считается замещенной моносахаридным остатком.

Например:



Целлобиоза =
5-β-глюкозил-глюкоза

Изотрегалоза =
β-глюкозидо-β-глюкозид



Раффиноза =
6-β <1,5> галактозил-α <1,4> глюкозидо-α <2,6> фруктозид

ПЕРВАЯ ЧАСТЬ.

МОНОСАХАРИДЫ.

ГЛАВА I.

Главнейшие свойства. Формулы.

I. Общие понятия, формулы.

Группа „сахаров“ или „углеводов“ обязана своим названием первым известным представителям этих веществ—сахарозе и глюкозе, обладающим сладким вкусом и имеющим общую формулу $C_x(H_2O)_y$.

По мере дальнейшего изучения углеводов определение их усложнилось, но прежние обозначения остались в употреблении, хотя многие из этих названий являются в настоящее время устаревшими.

Кратное отношение водорода и кислорода не является достаточно характерным признаком для этих веществ, так как некоторые из них, например, метилпентозы (рамноза), имеют формулу $C_6H_{12}O_5$, которая не соответствует названию „углевода“, т. е. гидрата углерода. С другой стороны, соотношение между „сладостью“ и строением углеводов не достаточно изучено, чтобы служить основанием для рациональной классификации¹⁾. Так, к группе сахаров причисляют крахмал и клетчатку, вещества не имеющие сладкого вкуса—тогда

как сахарин $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow SO_2 \\ \searrow CO \end{matrix} NH$ (имид-ортосульфо-бензойной кислоты) и

дульцин из этой группы исключены, а между тем по сладости они превосходят даже тростниковый сахар. В следующей таблице (Ра и I, I: Ра и I, I) главнейшие сахаристые и искусственно синтезированные

¹⁾ О попытке классификации сахаристых веществ, аналогичной классификации окрашенных веществ см. Oertly и Myers, 1.

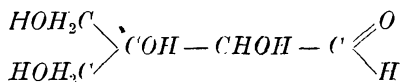
вещества, сладкие по вкусу, распределены по степени их сладости, причем за 1 принята сахароза.

Сахароза	. 1		
Глюкоза	. 0,53		
Фруктоза	. 1,05		
Лактоза	. 0,27		
Патока	. 0,26 (78% сухого вещества).		
Сахарин	. 667 до 187 в зависимости от концен- трации		
Дульцин	. 364 до 70	"	"

Моносахариды являются бесцветными, непахучими веществами, более или менее сладкого вкуса. Они нейтральны в химическом отношении, нелетучи, разлагаются при нагревании, иногда даже без плавления, растворимы в воде, мало растворимы в спирту и нерастворимы в эфире. Большая часть из них может быть выкристаллизована, но эта операция сильно затрудняется присутствием даже незначительных примесей. Все моносахариды оптически активны. Они обладают также свойством переменного вращения (мутаротация), явление к которому мы вернемся позже в главе, посвященной вращательной способности веществ. Физические свойства и эмпирическая формула моносахаридов недостаточны для их характеристики; основываясь на химических свойствах, им можно дать следующее определение:

Моносахариды являются ациклическими¹⁾, альдегидами или кетонами, содержащими несколько спиртовых групп, причем одна из них примыкает к карбонильной группе. (Kiliani, 17; Bergmann и Mielecy, 3)²⁾.

Между прочим, все естественные сахара содержат прямую цепь углеродных атомов. Единственное исключение этому последнему правилу представляет собою *апиоза* (Vongerichten, 1), формула строения которой следующая:

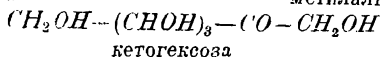
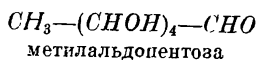
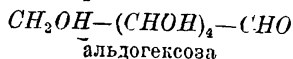


Согласно длине углеродной цепи, различают *триозы*, *тетрозы*, *пентозы* и т. д., скелет которых состоит из 3, 4, 5 и т. д. атомов углерода. Смотря по тому, является ли карбонильная группа *кетонной* или *альдегидной*, различают *кетозы* и *альдозы* (у всех естественных кетоз карбонил занимает место рядом с одной из первичных спиртовых групп).

¹⁾ Оговорка может быть сделана для „лактонной“ или оксидной формулы Толленса.

²⁾ О другом определении, основанном на аналитических свойствах сахаров, см. Milius и Schoorl, 1.

Формула строения моносахаридов может быть изображена следующим образом:



Подобное строение глюкозы установлено ¹⁾ следующими фактами (Kiliani, 4, 5, Kiliani и Kleemann, 1; Vincent и Delachanal, 1, 2):

а) Цепь атомов углерода является простой, так как при восстановлении глюкоза дает шестиатомный спирт—сорбит, который при обработке иодистоводородной кислотой дает нормальный вторичный иодистый гексил $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHI}\text{CH}_3$.

б) 5 атомов кислорода имеют спиртовый характер, так как из них могут быть получены пятизамещенные эфиры.

с) 6-ой атом кислорода обладает альдегидными свойствами, так как из глюкоз могут быть получены гидразоны, оксимы и т. д.

д) Карбонильная группа в глюкозе альдегидного, а не кетонного характера, так как нитрил, полученный путем конденсации с синильной кислотой, образует кислоту с 7 углеродными атомами которые, будучи восстановлены иодистоводородной кислотой, дают нормальную энантовую кислоту— $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$.

Фруктоза характеризуется, как 2-кетогексоза. Доказательства этому можно привести те же, что были приведены выше,—см. а) и б) Кроме того:

при восстановлении она дает не один, а два шестиатомных спирта — маннит и сорбит;

при обработке синильной кислотой она дает нитрил, который при омылении и восстановлении дает метилбутил-уксусную кислоту (Kiliani, 2, 3).

Подобные же доказательства были приведены и для структуры пентоз (Kiliani, 6, 7, 8) и метилпентоз (Fischer и Tafel, 4, 5; Will и Peters, 1).

В приведенных выше формулах строения нужно отнестись с некоторой осторожностью к свободной альдегидной и кетонной группам. Действительно, сахара не дают некоторых реакций, типичных для веществ, содержащих карбонильные группы. Например:

а) Сахара не дают прочных производных с бисульфитом (Raldberger и Siegmund, 1).

б) Они не дают покраснения от прибавления фуксина, предварительно обесцвеченного сернистым газом (фуксиносернистая кислота), а если дают покраснение, то только в строго определенных условиях (Villiers и Fayolle, 1).

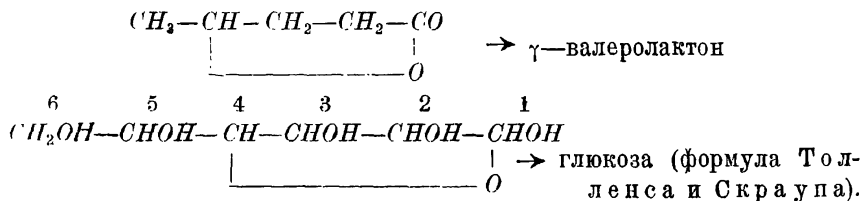
¹⁾ Еще задолго до того, как подобная структура моносахаридов была доказана, она рассматривалась, как возможная (Baeyer, 1).

с) Они не дают ни реакции Анжели-Римини (d'Angeli-Rimini) (образование гидроксамовых кислот с нитрогидроксиламином или с фенилсульфонгидроксиламином), ни реакции Дебнера (образование нафто-цинхоновых кислот путем конденсации с пировиноградной кислотой и с β -нафтиламином), которая является общей для всех альдегидов (Ciusa, 1, Angeli и Angelico, 1).

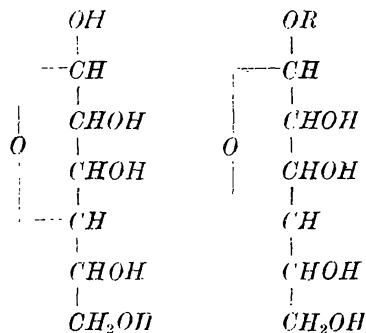
д) Со спиртами они не дают ацеталей, содержащих 2 спиртовых остатка, а глюкозиды, которые содержат лишь один остаток.

е) Те из производных, у которых все гидроксилы замещены (например, пентаметилгексозы, пентаацетил гексоза), не восстанавливают Фелингову жидкость, а между тем они должны были бы ее восстанавливать, если бы имели свободную альдегидную группу.

Объяснение, которое дает Толленс этим фактам (Tollens, 2 Sorokine, 1; Hudson, 2, 7; Colley, 1), состоит в допущении циклической окисной связи между углеродом альдегидной группы и одним из гидроксильных спиртовой. Принимая во внимание легкость, с которой образуются пятичленные циклические связи и их устойчивость, Толленс допускает образование циклов <1,4> по аналогии с γ -лактонами, например:



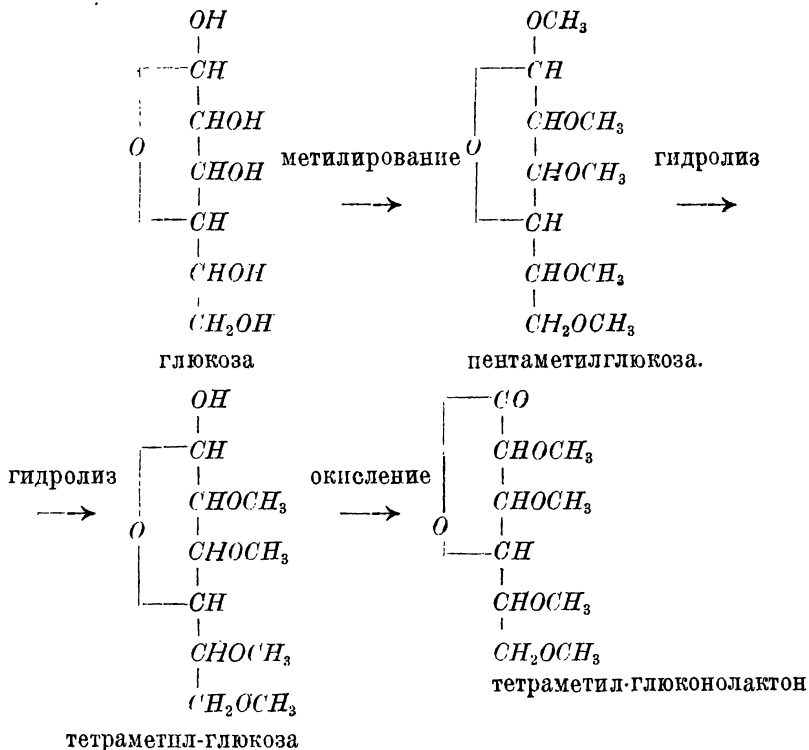
Подобное строение хорошо объясняет нам образование глюкозидов и полисахаридов, рассматриваемых, как глюкозиды сахаров, чего совершенно нельзя сделать, принимая для сахаров простое линейное строение.



моносахарид

глюкозид (если $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ и т. д.)
полисахарид (если $R = \text{остаток сахара}$).

Что же касается самой формы циклической связи, то Пюрди и Ирвин¹⁾ считают, что им удалось доказать в глюкозе и ее производных существование циклической связи, состоящей из 4 углеродных атомов. Они, действительно, воспроизвели серию нижеследующих реакций, исходя из глюкозы и ее производных, а также и из естественных глюкозидов:



Местоположение метоксильных групп в тетраметилглюкозе установлено тем фактом, что это вещество восстанавливает Фелингову жидкость и обладает мутаротацией — доказательство того, что альдегидная и псевдоальдегидная группы являются свободными, и что при гидролизе метилглюкозид отщепляется в виде метилового спирта.

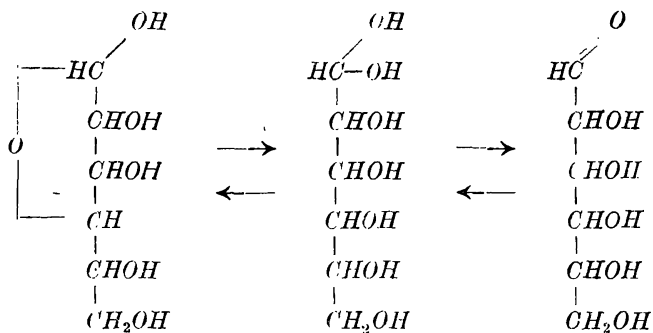
Принимая во внимание легкость, с которой оксикислоты с 4 атомами углерода превращаются в лактоны, и устойчивость этих последних, Пюрди и Ирвин приняли для тетраметилглюконового лактона, а следовательно, и для глюкоз и их производных, формулы типа гидрофурана, приводимые ниже. Эти формулы приняты повсеместно и до самого последнего времени они являются почти единственными в химической литературе.

¹⁾ См. в сводке литературы работу Irvine, 1.

Несмотря на доводы, приводимые сейчас в пользу других формул строения, мы будем придерживаться их, чтобы избежать путаницы, которую бы внесло слишком большое число новых схем. Нужно все-таки заметить, что работа Пюрди и Ирвина не может быть рассматриваема, как вполне неопровержимая, особенно с тех пор как было доказано, что спиртокислоты могут давать несколько различных лактонов, отличных по форме циклов, которые они содержат (Levenne и Simms, 2).

Этой формулой строения не исчерпаны все возможности, наоборот, можно предположить существование циклических соединений другой формы как устойчивых, так и неустойчивых.

Эти формулы строения не стоят в противоречии с альдегидной формулой строения Килиани; скорее мы здесь имеем дело с одним из случаев таутомерии. Действительно, в данном случае мы легко можем себе представить переход одной формы строения в другую через посредство гидрата альдегида, а именно:



2. Продукты восстановления.

При восстановлении сахаров, карбонильная группа присоединяет два атома водорода и переходит в спиртовую группу (первичную—у альдоз и вторичную—у кетоз). Восстановление производится чаще всего амальгамой натрия в слабокислой среде (см. Fischer и Hirschberger, 1; Fischer, 14)¹⁾. В этих условиях глюкоза дает спирт того же строения—сорбит, тогда как в случае щелочной реакции получают еще некоторые количества маннита, благодаря перегруппировке, которая происходит в молекуле сахара (Fischer, 11).

¹⁾ Рекомендуют также взамен амальгамы натрия амальгаму кальция (Neuberg и Marx, 1), амальгаму алюминия (Nanji и Paton, 1) и водород в присутствии никкеля в качестве катализатора (Sendereus, 1).