

## Polysacharid z gummy broskyne *Prunus persica* (L.) BATSCH

J. ROSÍK, M. BRUTENIČOVÁ-SÓSKOVÁ, V. ZITKO, J. KUBALA

*Oddelenie chémie polysacharidov Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied, Bratislava*

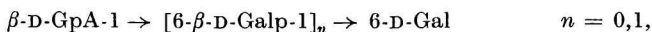
Z gummy zo stromov broskyne *P. persica* (L.) BATSCH sa pripravil kyslý polysacharid, ktorý sa skladá z kyseliny D-glukurónovej, kyseliny 4-O-metyl-D-glukurónovej, D-galaktózy, D-manózy, L-arabínózy, D-xylózy a L-ramnózy. Autohydrolyzou sa získal degradovaný kyslý polysacharid, pričom sa odštiepala D-xylóza a L-arabínóza. Polysacharid sa podrobil kyslej hydrolyze a získané produkty sa identifikovali a chromatograficky oddeľovali. Pôvodný aj degradovaný polysacharid sa oxidovali kyselinou jodistou. Degradovaný polysacharid sa metyloval. Z výsledkov vyplýva, že hlavný reťazec je tvorený štrukturálnymi jednotkami:  $\rightarrow 6\text{-}\beta\text{-D-Galp-1} \rightarrow 6\text{-}\beta\text{-D-Galp-1} \rightarrow$ . Neredukujúce koncové skupiny tvoria kyselina D-glukurónová, kyselina 4-O-metyl-D-glukurónová, L-arabínóza a D-xylóza.

Podrobné štrukturálne charakteristiky polysacharidu z gummy broskyne *P. persica* sa doteraz neštudovali. Pripravil sa kyslý polysacharid o ekvivalentovej váhe 2040, ktorý sa skladal z D-galaktózy, L-arabínózy, D-xylózy, kyseliny D-glukurónovej v molárnom pomere 5 6 2 1 a z L-ramnózy (2 %) [1]. Po parciálnej hydrolyze sa v tomto polysacharide identifikovala 6-O-( $\beta$ -D-glukuronopyranozyl)-D-galaktóza [1], 3-O-( $\beta$ -L-arabínopyranozyl)-L-arabínóza, (4 alebo 5-O-( $\beta$ -D-xylopyranozyl)-L-arabínóza [2] a kyselina 4-O-metyl-D-glukurónová [3].

Pre naše štrukturálne práce sme gumu nazbierali v broskyňovom sade pri Bratislave v septembri 1964.

Polysacharid sme pripravili zo surovej gummy v 64 % výťažku zrážaním vodného roztoku alkoholom. Jeho ekvivalentová váha bola 2300;  $[\alpha]_D = +53,4^\circ$  ( $c = 0,67$  v 1 M-NaOH);  $\overline{M}_{s,D} = 1\ 100\ 000$ ;  $-\text{OCH}_3$  0,67 %. Polysacharid bol homogénny pri sedimentácii v ultracentrifúge a pri voľnej elektroforéze v borátovom tlmivom roztoku o pH 9,2. Po totálnej hydrolyze poskytol kyselinu D-glukurónovú, kyselinu 4-O-metyl-D-glukurónovú, D-galaktózu, D-manózu, L-arabínózu, D-xylózu v molárnom pomere 2,5 2,5 25 2 : 32 15 a L-ramnózu v stopách.

Po parciálnej hydrolyze sa hydrolyzát perkoloval cez kolónku naplnenú ionexom Dowex 1 v acetátovej forme. Neutrálne sacharidy sa eluovali vodou a rozdelili sa chromatografiou na papieri. Vo forme kryštalických derivátov sa identifikovali L-ramnóza, D-xylóza, L-arabínóza a D-galaktóza. D-Manóza sa identifikovala len chromatograficky. Kyselinou octovou sa eluovali kyslé oligosacharidy I a II:



ďalej oligosacharid *III*:

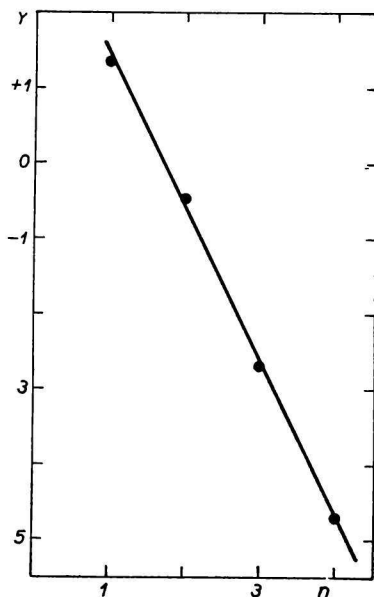


a kyselina 4-*O*-metyl-D-glukurónová.

Oligosacharidy *I—III* sa identifikovali jednak jodistanovou oxidáciou metylesterov metylglykozidov, jednak metylačnou analýzou.

Degradovaný polysacharid sa získal autohydrolyzou v 35 % výťažku. Vo vode dobre rozpustný preparát mal ekvivalentovú váhu 1340;  $[\alpha]_D = +5,5^\circ$  ( $c = 1,2$  vo vode);  $\overline{M}_{s,D} = 18\ 000$ ;  $-\text{OCH}_3$  1,02 %. Obsahoval kyselinu D-glukurónovú, kyselinu 4-*O*-metyl-D-glukurónovú, D-galaktózu, D-manózu, L-arabínózu, D-xylózu v molárnom pomere 2,5 2,5 25 2 5 5 a L-ramnózu v stopách. Nízkomolekulovými produktmi autohydrolyzy boli D-xylóza, L-arabínóza a oligosacharidy založené na L-arabínóze až po  $n = 4$ . Závislosť  $R_F$  od počtu členov homologického radu oligosacharidov z L-arabínózy je na obr. 1.

Jodistanová oxidácia pôvodného a degradovaného polysacharidu vedie k spotrebe 0,5 mólu, resp. 1 mólu jodistanu, pričom vznikne 0,12 mólu, resp. 0,5 mólu kyseliny mravčej na priemernú sacharidovú jednotku. Počas oxidácie sa pri pôvodnom polysacharide atakuje L-ramnóza, prevažná časť D-galaktózy, čiastočne L-arabínóza a oxidovaný produkt obsahuje D-galaktózu, L-arabínózu, D-xylózu v molárnom pomere 4 13 10 a D-manózu v stopách. V prípade degradovaného polysacharidu sa za tohto predpokladu oxiduje v značnom množstve D-galaktóza a oxidovaný produkt obsahuje D-galaktózu, L-arabínózu, D-xylózu v molárnom pomere 16 10 10 a D-manózu v stopách. V obidvoch produktoch sa po oxidácii identifikovala aj kyselina D-glukurónová, zatiaľ čo kyselina 4-*O*-metyl-D-glukurónová sa nezistila.



Obr. 1. Homologický dôkaz oligosacharidov založených na L-arabínóze.

Na osi úsečiek:  $n =$  počet jednotiek;

na osi poradnic:  $\log \frac{R_{Rha}}{1 - R_{Rha}}$

Degradovaný polysacharid sa metyloval dimetylsulfátom a lúhom sodným a parciálne metylovaný produkt sa ďalej metyloval metyljodidom a kysličníkom strieborným. Časť metylovaného produktu sa podrobila metanolýze 5 % metanolickou kyselinou soľnou, časť sa hydrolyzovala 72 % kyselinou sírovou [4]. Chromatografiou na papieri sa identifikovali 2,3,4-tri-*O*-metyl-D-xyulóza, 3,4,6-tri-*O*-metyl-D-manóza, 2,3,4-(alebo 2,4,6)-tri-*O*-metyl-D-galaktóza, 2,4-di-*O*-metyl-D-galaktóza a kyselina 2,3,4-tri-*O*-metyl-D-glukurónová. Škvrnu o  $R_G$  0,63 v stopách sa nepodarilo identifikovať. Chromatografiou na papieri sme nerozlíšili 2,4,6-tri-*O*-metyl-D-galaktózu a 2,3,4-tri-*O*-metyl-D-galaktózu, pretože  $R_F$  hodnoty týchto látok sú veľmi blízke. Podľa výsledkov plynovej chromatografie nachádzajú sa tieto látky v metylovanom degradovanom polysacharide v molárnom pomere 1 : 4. Plynovou chromatografiou sa identifikovali aj ďalšie metylglykozidy sacharidov: 2,3,4-tri-*O*-metyl-L-ramnóza, 2,3,4-tri-*O*-metyl-D-xyulóza, 2,3,5-tri-*O*-metyl-L-arabínóza, kyselina 2,3,4-tri-*O*-metyl-D-glukurónová, pravdepodobne 3,4,6-tri-*O*-metyl-D-manóza, ktorá sa kryje s druhým píkum kyseliny 2,3,4-tri-*O*-metyl-D-glukurónovej, a 2,3,4,6-tetra-*O*-metyl-D-galaktóza, ktorá sa neidentifikovala chromatografiou na papieri, pretože pravdepodobne pri zahusťovaní uniká s vodnou parou. Pomery di-*O*-metylhexóz tri-*O*-metylhexóz (tri-*O*-methylpentóz a tetra-*O*-methylhexóz) sú 1 : 12 : 7.

Experimentálne výsledky sú uvedené v tab. 1.

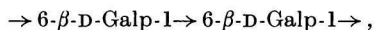
Tabuľka 1

Fyzikálnochemické konštanty polysacharidu z gummy broskyne

Fyzikálnochemické konštanty	Polysacharid	
	pôvodný	degradovaný
ekvivalentová váha	2300	1340
molárny pomer GA : 4MeGA : Gal : Man : Ara : Xyl	2,5 : 2,5 : 25 : 2 : : 32 : 15	2,5 : 2,5 : 25 : 2 : : 5 : 5
spotreba jodistanu mól/priemernú sacharidovú jednotku	0,5	1,0
vznik kyseliny mravčej mól/priemernú sacharidovú jednotku	0,12	0,5
molárny pomer Gal : Ara : Xyl po oxidácii $\text{JO}_4^-$	4 : 13 : 10	16 : 10 : 10
otáčavosť $[\alpha]_D$	+53,4°	+5,5°
difúzny koeficient $D^{20}$	$6,8 \cdot 10^{-8}$	$6,4 \cdot 10^{-7}$
sedimentačná konštanta $s^{20}$	$11,5 \cdot 10^{-13}$	$2,39 \cdot 10^{-13}$
parciálny špecifický objem $\rho^{20}$	0,6224	0,4978
molekulová váha $\bar{M}_{s,D}$	1 100 000	18 000

Zo získaných výsledkov možno vyvodit nasledujúce závery. Dôležité štruktúrne vlastnosti tohto polysacharidu vystihujú parciálne štruktúrne jednotky

zoradené v hlavnom reťazci podľa vzorca



čomu nasvedčuje identifikácia oligosacharidov *I* a *II*. Z jodistanovej oxidácie ďalej vyplýva, že prevažná väčšina týchto jednotiek je nesubstituovaných.

Kyselina D-glukurónová a kyselina 4-*O*-metyl-D-glukurónová sa v polysacharide nachádzajú v ekvimolárnom pomere, pričom na jednotku kyseliny urónovej pripadá 5 jednotiek D-galaktózy. Kyselina D-glukurónová sa v hydrolyzáte metylovaného degradovaného polysacharidu identifikovala ako kyselina 2,3,4-tri-*O*-metyl-D-glukurónová, z čoho možno usúdiť, že je prítomná vo forme neredukujúcich koncových jednotiek. Niektoré jednotky sú však viazané aj iným spôsobom, pretože kyselina D-glukurónová sa zistila po jodistanovej oxidácii pôvodného i degradovaného polysacharidu. Naproti tomu kyselina 4-*O*-metyl-D-glukurónová je prítomná len ako koncová neredukujúca jednotka, keďže je v pôvodnom i v degradovanom polysacharide totálne oxidovaná.

D-Galaktóza sa pri autohydrolyze neodštiepuje a v degradovanom metylovanom polysacharide sa identifikovala plynovou chromatografiou 2,3,4-tri-*O*-metyl-D-galaktóza, 2,4,6-tri-*O*-metyl-D-galaktóza a 2,3,4,6-tetra-*O*-metyl-D-galaktóza v molárnom pomere 4 : 1 : 2,3, a preto okrem uvedených štruktúrnych jednotiek hlavného reťazca, ktorých je prevažná väčšina, nachádza sa D-galaktóza viazaná podľa vzorcov:



Podobne D-manóza sa neodštiepuje pri autohydrolyze. V metylovanom degradovanom polysacharide sa identifikovala 3,4,6-tri-*O*-metyl-D-manóza, čo nasvedčuje, že je substituovaná na uhlíku C-2. Nepodarilo sa nám však izolovať 2-*O*-( $\beta$ -D-glukuronopyranozyl)-D-manózu ako v iných prípadoch [12, 14, 15, 22].

L-Arabinóza s najväčšou pravdepodobnosťou tvorí bočné reťazce, pretože sa pri autohydrolyze odštiepuje 5,4 jednotiek L-arabínózy na jeden ekvivalent polysacharidu. Tomu nasvedčuje aj izolácia a homologický dôkaz oligosacharidov založených na L-arabínóze (obr. 1). V pôvodnom polysacharide sa oxiduje 40 % L-arabínózových jednotiek, čo značí, že priemerne 2,5 jednotiek je viazaných glykozidickými väzbami 1  $\rightarrow$  5 a sú vo furanózovej forme. Ostávajúce jednotky L-arabínózy sú potom viazané väzbami 1  $\rightarrow$  2 alebo 1  $\rightarrow$  3.

Pri autohydrolyze sa odštiepujú dve jednotky D-xylózy na jeden ekvivalent polysacharidu, a preto predpokladáme, že tieto jednotky podobne ako pri L-arabínóze sú v bočných reťazcoch. Ostávajúca jednotka D-xylózy nie je však oxidovaná jodistanom v degradovanom polysacharide, čiže nie je koncovou neredukujúcou jednotkou.

L-Ramnóza sa nepozorovala v produktoch po oxidácii pôvodného i degradovaného polysacharidu a pravdepodobne tvorí koncové neredukujúce jednotky.

## Experimentálna časť

Body topenia sa stanovili na Koflerovom bloku. Optické otáčavosti sa merali pri teplote miestnosti v rozmedzí 20–23 °C.

### *Prístroje a pracovné postupy*

Na oddeľovanie látok chromatografiou na papieri sa používali sústavy:

S<sub>1</sub>: etylacetát—kyselina octová—voda 18 : 7 : 8,

S<sub>2</sub>: etylacetát—pyridín—voda 8 : 2 : 1,

S<sub>3</sub>: *n*-butanol—etanol—voda 4 : 1 : 5,

S<sub>4</sub>: metyletylketón nasýtený vodou.

Analytické oddeľovanie sa uskutočnilo na papieri Whatman 1, preparatívne na papieri Whatman 3. Na detekciu sa používal anilíniumhydroftalát [5], difenylamín—anilín [6], 2,3,5-trifenyltetrazóliumchlorid [7] a alkalický dusičnan strieborný [8]. Chromatogramy sa kvantitatívne vyhodnocovali Chromatometrom 3 Lange.

Plynná chromatografia metylderivátov metylglykozidov monosacharidov sa uskutočnila na prístroji Pye-Argon. Ako zakotvená fáza sa použil Carbowax 6000 (3 % na Celite) pri 164 °C.

Ekvivalentová váha sa stanovila potenciometrickou titráciou na automatickom prístroji Titrátor TTT 1c 0,1 M-NaOH do pH 7,5. Elektroforéza sa robila na prístroji pre mikroelektroforézu Kern LK 30 v borátovom tlmivom roztoku o pH 9,2 pri potenciálovom spáde 6,8 V cm<sup>-1</sup> a 1 % koncentrácii polysacharidu. Tento prístroj sa použil aj na stanovenie difúzných koeficientov (0,2 M-NaCl a 0,1 M-NaOH). Sedimentačné konštanty sa stanovili ultracentrifúgou MOM G 110 a parciálny špecifický objem pyknometricky.

Spotreba jodistanu a vznik kyseliny mravčej sa stanovili tiosíranovou metódou [9] s amperometrickou indikáciou [10]. Redukujúce cukry sa stanovili kyselinou 3,5-dinitrosalicylvou [11].

Na kvantitatívne stanovenie molárnych pomerov sacharidov sa hydrolyzovalo 50 mg polysacharidu v 5 ml 0,5 M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 12 hodín na vriacom vodnom kúpeli. Roztok sa neutralizoval uhličitánom bárnatým. Nadbytočné bárnaté ióny sa zachytili na Zerolite 225 v H<sup>+</sup> forme. Hydrolyzát sa perkoloval cez Dowex 1 v acetátovej forme. Neutrálne sacharidy sa eluovali vodou a kyselina D-glukurónová 4 M kyselinou octovou. Po zahustení sa v hydrolyzáte stanovili molárne pomery sacharidov chromatografiou na papieri v sústave S<sub>2</sub>.

Oligosacharidy sa parciálne hydrolyzovali Zerolitom 225 v H<sup>+</sup> forme v zatavenej trubičke pri 105 °C dve hodiny. Hydrolyzát sa potom priamo nanášal na chromatografický papier.

### *Izolácia polysacharidu*

Surová guma (108 g) sa rozpustila v 2,5 l destilovanej vody. Nerozpustná časť gummy sa odfiltrovala a roztok sa ešte odstredil. Z číreho roztoku sa polysacharid vyzrážal okysleným etanolom (1 diel roztoku a 3 diely etanolu obsahujúceho 1 % obj. koncentrovanej kyseliny soľnej). Polysacharid sa premýval zriedeným okysleným etanolom (1 diel vody a 3 diely okysleného etanolu), zriedeným etanolom (1 diel vody a 3 diely etanolu), 96 % etanolom, éterom a vysušil sa pri teplote miestnosti. Získalo sa 69 g kyslého polysacharidu.

### Parciálna hydrolyzáza polysacharidu

Pôvodný polysacharid (10 g) sa hydrolyzoval v 600 ml 0,25 M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na vriacom vodnom kúpeli 4 hodiny. Roztok sa neutralizoval uhličitanom bárnatým a nadbytočné bárnaté ióny sa zachytili na Zerolite 225 v H<sup>+</sup> forme. Hydrolyzáta sa rozdelil perkoláciou cez Dowex 1 v acetátovej forme na neutrálny a kyslý podiel [16].

V neutrálnom podiele (8,69 g) sa identifikovali:

D-manóza len chromatograficky;

L-ramnóza (sirup 17,4 mg) chromatograficky,  $[\alpha]_D = +7,6^\circ$  ( $c = 1$  vo vode), ako *p*-nitrofenylhydrazón o b. t. 187–189 °C [17] (str. 307);

D-xyloza (113,6 mg)  $[\alpha]_D = +17^\circ$  ( $c = 1$  vo vode), b. t. 142–145 °C, ako triacetyl-*N*-(*p*-nitrofenyl)-*D*-xylozylamín o b. t. 210–212 °C [18];

L-arabinóza (228,3 mg)  $[\alpha]_D = +104^\circ$  ( $c = 2$  vo vode), b. t. 157–159 °C, ako *p*-nitrofenylhydrazón o b. t. 189–190 °C [17] (str. 287);

D-galaktóza (244,8 mg)  $[\alpha]_D = +78^\circ$  ( $c = 1$  vo vode), b. t. 165–167 °C, prevedená na kyselinu galaktárovú o b. t. 222–224 °C [19].

Kyslý podiel (781,6 mg) sa spracoval podľa [16] a identifikovali sa:

6-*O*-(β-*D*-glukuronopyranozyl)-*D*-galaktóza (*I*) (78,0 mg),  $R_{GalA} = 0,47$ ,  $[\alpha]_D = -3,7^\circ$  ( $c = 2$  vo vode), ktorá hydrolyzou poskytovala kyselinu *D*-glukurónovú a *D*-galaktózu; chromatograficky bola identická s autentickými vzorkami [12–15]. Časť vzorky (40 mg) sa previedla na metylester metylglykozidu a oxidovala sa kyselinou jodistou [20]. Spotrebovalo sa 4 móly kyseliny jodistej a vzniklo 1,8 mólu kyseliny mravčej. Stanovená hodnota pomeru spotrebovanej kyseliny jodistej a vzniknutej kyseliny mravčej bola 2,2 (teória pre väzby 1→6 = 2);

*O*-(β-*D*-glukuronopyranozyl)-(1→6)-(β-*D*-galaktopyranozyl)-(1→6)-*D*-galaktóza (*II*) (25 mg),  $R_{GalA} = 0,30$ ,  $[\alpha]_D = +2,6^\circ$  ( $c = 1$  vo vode) poskytovala hydrolyzou kyselinu *D*-glukurónovú, *D*-galaktózu a oligosacharid *I*. Chromatograficky bola identická s autentickými vzorkami [12–15]. Oligosacharid sa metyloval metyljodidom a kysličníckm strieborným v dimetylformamide v tme za stáleho miešania 18 hodín [21]. Po skončení metylácie sa metylovaný produkt odfiltroval, zrazenina sa na filtri dôkladne premyla chloroformom a filtrát sa za vákuu odparil do sucha. Metylovaný produkt sa hydrolyzoval 72 % kyselinou sírovou [4]. V hydrolyzáte po neutralizácii uhličitanom bárnatým sa chromatografiou na papieri identifikovali v sústave S<sub>3</sub> a S<sub>4</sub> kyselina 2,3,4-tri-*O*-metyl-*D*-glukurónová a 2,3,4-tri-*O*-metyl-*D*-galaktóza;

6-*O*-(4-*O*-metyl-β-*D*-glukuronopyranozyl)-*D*-galaktóza (*III*) (48,5 mg),  $R_{GalA} = 0,87$ ,  $[\alpha]_D = -2,4^\circ$  ( $c = 2$  vo vode) poskytovala po hydrolyze kyselinu 4-*O*-metyl-*D*-glukurónovú a *D*-galaktózu. Chromatograficky bola identická s autentickými vzorkami [12, 14, 15]. Vzorka sa previedla na metylester metylglykozidu a oxidovala sa kyselinou jodistou [20]. Spotrebovalo sa 3,2 mólu kyseliny jodistej a vzniklo 1,2 mólu kyseliny mravčej. Stanovená hodnota pomeru spotrebovanej kyseliny jodistej a vzniknutej kyseliny mravčej bola 2,66 (teoretická hodnota pre väzbu 1→6 = 3);

kyselina 4-*O*-metyl-*D*-glukurónová (14,5 mg),  $R_{GalA} = 1,55$ ,  $[\alpha]_D = +4,6^\circ$  ( $c = 1$  vo vode); chromatograficky bola nerozlišiteľná od autentickej vzorky [12].

### Príprava degradovaného polysacharidu

Pôvodný polysacharid (10 g) sa suspendoval v jednom litri destilovanej vody a suspenzia sa zahrievala na vriacom vodnom kúpeli, kým sa nedosiahla konštantná koncentrácia redukujúcich skupín. Podľa tohto stanovenia sa autohydrolyzáza ukončila po 35

hodinách. Alikvotný podiel vzoriek odoberaných počas autohydrolyzy sa analyzoval chromatografiou na papieri v sústave  $S_2$ . Na chromatogramoch bola slabá škrvna D-xyulózy, intenzívna škrvna L-arabinózy a škrvný oligosacharidov. Po skončení autohydrolyzy sa roztok zahustil na 200 ml. Degradovaný polysacharid sa vyzrážal vliatím zahusteného roztoku do 600 ml etanolu obsahujúceho 1 % obj. koncentrovanej kyseliny soľnej. Ďalší postup bol ako pri izolácii pôvodného polysacharidu. Výťažok bol 3,01 g degradovaného polysacharidu.

Vo filtráte sa kyselina soľná neutralizovala uhličitanom strieborným a vzniknutá zrazenina sa odfiltrovala. Strieborné ióny sa odstránili Zerolitom 225 v  $H^+$  forme a roztok sa zahustil na sirup, v ktorom sa chromatografiou na papieri v sústave  $S_2$  identifikovali D-xyulóza, L-arabinóza a oligosacharidy založené na L-arabinóze (obr. 1). Oligosacharidy sa rozdelili preparatívnu chromatografiou na papieri v sústave  $S_2$ . Po hydrolyze 1 M- $H_2SO_4$  na vriacom vodnom kúpeli 4 hodiny a neutralizácii uhličitanom bárnatým sa vo všetkých prípadoch identifikovala len L-arabinóza.

### *Metylácia degradovaného polysacharidu*

Degradovaný polysacharid (750 mg) sa metyloval dimetylsulfátom v 30 % lúhu sodnom. Parciálne metylovaný produkt (760 mg) sa ďalej metyloval metyljodidom a kyslíčnikom strieborným. Výsledný produkt (822,9 mg)  $[\alpha]_D = -34,2^\circ$  ( $c = 0,83$  v chloroforme) nevykazoval absorpciu skupín OH v infračervenom spektre. Časť (5 mg) sa 48 hodín metanolizovala 5 % metanolicou kyselinou soľnou a zmes metylglykozidov po neutralizácii uhličitanom strieborným sa analyzovala plynovou chromatografiou. Iná časť (10 mg) sa hydrolyzovala 72 % kyselinou sírovou [4] a v hydrolyzáte po neutralizácii uhličitanom bárnatým sa chromatografiou na papieri v sústave  $S_3$  a  $S_4$  stanovili metylderiváty sacharidov.

### *Jodistanová oxidácia*

Pôvodný a degradovaný polysacharid (po 1 g) sa oxidoval analyticky v 250 ml 0,02 M metajodistanom sodným 9 dní pri  $+5^\circ C$  v tme. Po ukončení oxidácie sa roztok neutralizoval uhličitanom olovnatým, vzniknutá zrazenina sa odstredila a olovnaté ióny sa odstránili Zerolitom 225 v  $H^+$  forme. Po zahustení sa produkt hydrolyzoval 0,5 M kyselinou sírovou, neutralizoval sa uhličitanom bárnatým a v hydrolyzáte sa stanovili chromatografiou na papieri v sústave  $S_2$  molárne pomery sacharidov.

## ПОЛИСАХАРИД ИЗ КАМЕДИ ПЕРСИКА *PRUNUS PERSICA* (L.) WATSON

Й. Росик, М. Брутеничова-Соскова, В. Зитко, Й. Кубала

Отдел химии полисахаридов Химического института Словацкой академии наук,  
Братислава

Из камеди персикового дерева *P. persica* (L.) изолировался кислый полисахарид эквивалентного веса 2300;  $[\alpha]_D = +53,4^\circ$  ( $c = 0,67$  в 1 M-NaOH);  $\bar{M}_{s,D} = 1\ 100\ 000$ ; —OCH<sub>3</sub> 0,67 %, который состоит из D-глюкуроновой кислоты, 4-O-метил-D-глюкуроновой кислоты, D-галактозы, D-маннозы, L-арабинозы, D-ксилозы в молярном соотношении 2,5 2,5 25 2 32 15 и L-рамнозы (в следах). Автогидролизом был получен кислый расщепленный полисахарид эквивалентного веса 1340;  $[\alpha]_D = +5,5^\circ$  ( $c = 1,2$  в воде);  $\bar{M}_{s,D} = 18\ 000$ ; —OCH<sub>3</sub> 1,02 %, который содержал D-глюкуроновую кислоту,

4-*O*-метил-D-глюкуроновую кислоту, D-галактозу, D-маннозу, L-арабинозу, D-ксилозу в молярном соотношении 2,5 : 2,5 : 25 : 2 : 5 : 5 и в следах L-рамнозу. После гидролиза были изолированы олигосахариды *I*, *II*:  $\beta$ -D-GpA-1  $\rightarrow$  [6- $\beta$ -D-Galp-1]<sub>*n*</sub>  $\rightarrow$  6-D-Gal (где *n* = 0,1) и олигосахарид *III*: 4-*O*-Me- $\beta$ -D-GpA-1  $\rightarrow$  6-D-Gal. Первоначальный, а также расщепленный полисахариды окислялись периодатом натрия, причем израсходовалось соответственно 0,5 моля или 1 моль периодата и образовалось 0,12 моля или 0,5 моля муравьиной кислоты на среднюю единицу сахара. Расщепленный полисахарид был метилирован и *O*-метилпроизводные сахаридов идентифицировались хроматографически на бумаге и газовой хроматографией. Полученные результаты позволяют предполагать, что главная цепь полисахарида образована структурными единицами:  $\rightarrow$  6- $\beta$ -D-Galp-1  $\rightarrow$   $\rightarrow$  6- $\beta$ -D-Galp-1  $\rightarrow$ . Невосстановливающиеся концевые группы образуют D-глюкуроновая кислота, 4-*O*-метил-D-глюкуроновая кислота, L-арабиноза и D-ксилоза.

Preložil M. Fedoroňko

POLYSACCHARID AUS GUMMI DES GEMEINEN PFIRSICHS  
*PRUNUS PERSICA* (L.) VATSCH

J. Rosík, M. Bruteničová-Sósková, V. Zitko, J. Kubala

Abteilung für Chemie der Polysaccharide des Chemischen Instituts der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Bratislava

Aus Gummi von Pfirsichbäumen *P. persica* (L.) wurde ein saures Polysaccharid mit einem Äquivalentgewicht von 2300 isoliert;  $[\alpha]_D = +53,4^\circ$  (*c* = 0,67 in 1 M-NaOH);  $\bar{M}_{s,D} = 1\ 100\ 000$ ;  $-\text{OCH}_3$  0,67 %, das sich zusammensetzt aus D-Glucuronsäure, 4-*O*-Methyl-D-glucuronsäure, D-Galaktose, D-Mannose, L-Arabinose, D-Xylose im molaren Verhältnis 2,5 : 2,5 : 25 : 2 : 32 : 15, und aus L-Rhamnose in Spuren. Durch Autohydrolyse erhielt man ein saures degradiertes Polysaccharid mit einem Äquivalentgewicht von 1340;  $[\alpha]_D = +5,5^\circ$  (*c* = 1,2 in Wasser);  $\bar{M}_{s,D} = 18\ 000$ ;  $-\text{OCH}_3$  1,02 %, das D-Glucuronsäure, 4-*O*-Methyl-D-glucuronsäure, D-Galaktose, D-Mannose, L-Arabinose, D-Xylose im molaren Verhältnis 2,5 : 2,5 : 25 : 2 : 5 : 5, und L-Rhamnose in Spuren enthielt. Nach der Hydrolyse wurden die Oligosaccharide *I*, *II* isoliert:  $\beta$ -D-GpA-1  $\rightarrow$  [6- $\beta$ -D-Galp-1]<sub>*n*</sub>  $\rightarrow$  6-D-Gal (wo *n* = 0,1), und das Oligosaccharid *III*: 4-*O*-Me- $\beta$ -D-GpA-1  $\rightarrow$  6-D-Gal. Das ursprüngliche, auch degradierte Polysaccharid wurde mit Perjodat oxidiert, wobei 0,5 Mol resp. 1 Mol Perjodat verbraucht wurde und 0,12 Mol resp. 0,5 Mol Ameisensäure auf eine durchschnittliche Saccharideinheit entstanden ist. Das degradierte Polysaccharid wurde methyliert und die *O*-Methyl-derivate der Saccharide mittels Papierchromatographie und Gaschromatographie identifiziert. Aus diesen Ergebnissen wird angenommen, daß die Hauptkette durch die strukturellen Einheiten:  $\rightarrow$  6- $\beta$ -D-Galp-1  $\rightarrow$  6- $\beta$ -D-Galp-1  $\rightarrow$  gebildet wird. Die nichtreduzierenden Endgruppen werden aus D-Glucuronsäure, 4-*O*-Methyl-D-glucuronsäure, L-Arabinose und D-Xylose gebildet.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Jones J. K. N., *J. Chem. Soc.* **1950**, 534.
2. Andrews P., Ball D. H., Jones J. K. N., *J. Chem. Soc.* **1953**, 4090.
3. Rosík J., Zitko V., Kubala J., *Collection Czech. Chem. Commun.* **30**, 3582 (1965).



4. Croon J., Herrstrom G., Kull G., Lindberg S., *Acta Chem. Scand.* **14**, 1338 (1960).
5. Partridge S. M., *Nature* **164**, 443 (1949).
6. Schwimmer S., Bevenue A., *Science* **123**, 543 (1956).
7. Wallenfells K., *Naturwiss.* **37**, 491 (1950).
8. Trevelyan W. E., Procter D. P., Harrison J. S., *Nature* **166**, 444 (1950).
9. Sowa W., Blackwood A. C., Adams G. A., *Can. J. Chem.* **41**, 2314 (1963).
10. Babor K., Kaláč V., Tihlárík K., *Chem. zvesti* **18**, 913 (1964).
11. Luchsinger W. W., Cornesky R. A., *Anal. Biochem.* **4**, 346 (1962).
12. Zitko V., Rosík J., Bruteničová M., Kubala J., *Collection Czech. Chem. Commun.* **30**, 3501 (1965).
13. Rosík J., Zitko V., Bauer Š., Kubala J., *Collection Czech. Chem. Commun.* **31**, 1072 (1966).
14. Rosík J., Zitko V., Kubala J., *Collection Czech. Chem. Commun.* **31**, 1569 (1966).
15. Rosík J., Sósková M., Zitko V., Kubala J., *Collection Czech. Chem. Commun.* (v tlači).
16. Rosík J., Zitko V., Kubala J., *Chem. zvesti* **19**, 931 (1965).
17. *Biochemisches Handlexikon II.* Springer-Verlag, Berlin 1911.
18. Guthrie R. D., Honeyman J., *J. Chem. Soc.* **1960**, 1598.
19. Pigman W., *The Carbohydrates.* Academic Press, New York 1955.
20. Aspinall G. O., Cairncross I. M., *J. Chem. Soc.* **1960**, 3998.
21. Perila O., Bishop C. T., *Can. J. Chem.* **39**, 815 (1961).
22. Rosík J., Zitko V., Kubala J., *Collection Czech. Chem. Commun.* (v tlači).

Do redakcie došlo 4. 1. 1966

*Adresa autorov:*

*Inž. Jozef Rosík, prom. chem. Mária Bruteničová-Sósková, inž. Vladimír Zitko, CSc., Jozef Kubala, Chemický ústav Slovenskej akadémie vied, Bratislava, Dúbravská cesta.*