

Dobivanje galne kiseline iz domaćih taninskih ekstrakata*

M. Krajčinović, B. Prohaska i I. Mekjavić

Zavod za organsku kemijsku tehnologiju, Tehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu

Primljeno 7. juna 1955.

U ovom radu proučavali smo metode dobivanja galne kiseline iz domaćih taninskih ekstrakata. Ponajprije su određeni optimalni uvjeti za dobivanje galne kiseline hidrolizom u alkalnoj i kiseloj sredini. U tu svrhu upotrebili smo kod pokusa acidum tannicum kao standardnu galotaninsku sirovinu. Dobiveni eksperimentalni podaci poslužili su nam za izrađivanje postupka u svrhu dobivanja galne kiseline iz domaćih taninskih ekstrakata.

Podaci što smo ih dobili kod tih pokusa, pokazuju, da je taninski ekstrakt iz lišća *Rhus cotinus* L jedina domaća tehnička sirovina, koja daje galnu kiselinu u izobilju. Maksimalno iskorištenje postizava se hidrolizom u alkalnom uz radne uvjete kakvi su navedeni u pokusu broj 9 (tablica III).

Galnu kiselinu dobio je prvi Scheele¹, god. 1786, i to fermentativnom razgradnjom taninskog ekstrakta babušaka azijskoga hrasta, *Quercus infectoria*. Poslije su mnogi drugi autori dobivali galnu kiselinu, na rtzličite načine, iz drugih vrsta tanina.

Prije nego smo pristupili eksperimentalnom radu u vezi s dobivanjem galne kiseline iz domaćih tanina bilo je potrebno da se orijentiramo u pogledu količine galne kiseline, što je sadrže domaće vrste taninskih ekstrakata. Sirovine za svoj eksperimentalni rad odabrali smo na temelju podataka iz literature o domaćim biljnim vrstama, koje sadrže tanina², uzimajući u obzir kemijsku klasifikaciju tanina po Freudenbergu³.

Kao osnovna sirovina služio nam je acidum tannicum koji se dobiva iz taninskog ekstrakta kineskih babušaka ruja, *Rhus semialata*. Optimalne radne uvjete i methodske postupke, koje smo izradili na tom standardnom galotaninu primijenili smo ispitujući dalje naše domaće taninske ekstrakte.

Interesantno je da se galna kiselina nalazi vezana u znatnijim količinama u taninu koji se nalazi u polurazvijenom lišću kestena, kako je to dokazao Münz⁴; takav se tanin međutim industrijski ne proizvodi. Zato smo ispitiavli pristupačne domaće taninske ekstrakte kestena i hrasta da ustanovimo koliko sadrže galne kiseline, te smo dokazali odnosno potvrdili podatke iz literature: da je količina vezane galne kiseline u tim taninima relativno malena. Pokusi su međutim pokazali da je taninski ekstrakt, dobiven iz lišća domaćeg ruja, *Rhus cotinus* L, galotaninskoga tipa, te da se može upotrebiti kao sirovina za dobivanje galne kiseline.

Tanini ostalih naših biljnih vrsta praktički ne dolaze u obzir kao sirovinaska baza za dobivanje galne kiseline^{5, 6, 7}.

* Rad objavljen povodom 35. godišnjice Tehničkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

EKSPERIMENTALNI DIO

Proučavanje hidrolitičke razgradnje tanina u alkalnoj i kiseloj sredini vršili smo na taninskom preparatu (*acidum tannicum*) koji je imao ovaj sastav: vlaga 9,7%; suha tvar 90,3%; netanini 4,3% i tanini 86,0%. Tanini su određeni po internacionalnoj filterskoj metodi⁸.

Hidroliza taninskog preparata (acidum tannicum) u alkalnom

Galnu kiselinu možemo dobiti hidrolizom tanina u alkalnom na dva načina. Prvi postupak, opisan u Ullmannu⁹ sastoji se u tome, da se sav tanin najprije istaloži dodavanjem CaO; dobiveni kalcijev tanat grije se zatim u autoklavu 3 sata kod 3 atm. Pošto ga zakiseljujemo koncentriranom solnom kiselinom i pošto ga ohladujemo iskristalizira se galna kiselina.

TABLICA I

Pregled iskorištenja galne kiseline kod hidrolize taninskog preparata u alkalnom, uz različite uvjete rada

Yields of gallic acid in the hydrolysis reaction of tannin acid in alkaline solution under various operating conditions

Redni broj pokusa	Količina NaOH u % s obzirom na tanin Quantity of NaOH(%) in proportion to tannin	Koncentracija NaOH u % NaOH concentration in %	Vrijeme trajanja reakcije u h Time required for reaction in hours	Temp. reakcija u °C Reaction temp. in °C	Iskorištenje galne kiseline u % Yield of gallic acid in %	T t. u °C M. p. in °C
1	70	25	4	70	81,8	234
2	60	25	4	70	82,8	—
3	90	25	4	70	87,2	233
4	110	25	4	70	83,8	—
5	90	25	2	70	83,8	—
6	90	25	5	70	88,5	234
7	90	25	6	70	81,8	—
8	90	12,5	5	70	47,5	229
9	90	16,5	5	70	71,7	—
10	90	35	5	70	84,8	—
11	90	25	5	50	84,8	—
12	90	25	5	80	85,7	—
13	90	25	5	95	18,6	228

Kao temelj za naše pokuse uzeli smo postupak po Schwyzeru¹⁰. Radili smo laboratorijski s deseterostruko manjom količinom, nego što je to u tom propisu naznačeno. U pojedinim pokusima varirali smo količinu i koncentraciju dodanog natrijeva hidroksida, vrijeme reakcije i temperaturu.

Način rada kod prvog pokusa iznosimo u tablici I.: 12,5 g *acidum tannicum* otopili smo u porculanskoj čaši s 12,5 ml vode. Dodali smo 7,6 g NaOH otopljenog u 14 ml vode (konc. 25%) i 0,2 NaHSO₃ 36° Bé. Za vrijeme reakcije dodavali smo svaki sat 0,1 ml otopine NaHSO₃ iste koncentracije. Temperatura reakcije bila je 70°C, a sama reakcija trajala je 4 sata. Reakcijsku smo smjesu razrijedili zatim s 10 ccm vode, zakiselili je solnom kiselinom i ostavili da stoji cijelu noć. Kristale

galne kiseline, koji su se drugi dan izlučili, odijelili smo filtracijom i dva put smo ih isprali s po 10 ccm hladne vode.

Sirove galne kiseline (t. t. 234—5°C) iskorišteno je 8,8 g, to jest 81,8%, računajući na čisti tanin, što odgovara i podacima iz literature.

Ovaj tablični pregled rezultata pokazuje, da se galna kiselina iskorišćuje, hidrolizom u alkalnom, optimalno uz radne uvjete kakvi su bili kod pokusa 6. Iskorištenje u tom slučaju iznosi 88,5%

Hidroliza taninskog preparata (acidum tannicum) u kiselom

Hidroliza kineskoga galotanina (acidum tannicum) u kiselom po Freudenbergu³ može se provesti 5%-tnom H₂SO₄ za 72 sata, kod 100°C. Vršeći pokuse nastojali smo smanjiti ovo dugo trajanje reakcije povećavajući količinu i pojačavajući H₂SO₄ upotrebljene za hidrolizu.

TABLICA II

Pregled iskorištenja galne kiseline kod hidrolize taninskog preparata u kiselom uz različite uvjete rada
Yields of gallic acid in the hydrolysis reaction of tannin acid in acid solution under various operating conditions:

Redni broj pokusa Serial number	100 g x-%-tne H ₂ SO ₄ 100 g of n-% H ₂ SO ₄	Vrijeme hidrolize u satima kod 95°C Time of hydrolysis in hours at 95°C	Iskorištenje galne kiseline u % Yields of gallic acid in %	T. t. u °C M. p. in °C
1	5	10	0	—
2	5	20	41,8	229
3	5	30	63,4	—
4	10	10	18,1	—
5	10	20	81,8	—
6	10	30	68,0	—
7	15	20	83,8	228
8	15	30	97,0	229

Način rada za prvi pokus iznosimo u tablici II.: 12,5 g acidum tannicum pomiješali smo u porculanskoj zdjelici sa 100 g 5%-tne H₂SO₄. Reakcionu smjesu grijali smo na kipućej vodenoj kupelji (temp. 95°C) 10 sati, a zatim smo je ostavili da stoji cijelu noć. Kod ovoga pokusa nije bilo nikakvog iskorištenja sirove galne kiseline.

Rezultati izneseni u tablici II. pokazuju, da vrijeme hidrolize u kiselom možemo u znatnoj mjeri skratiti povećavajući koncentraciju H₂SO₄. Tako se kod pokusa broj 8 15%-tnom H₂SO₄ postizava za 30 sati hidrolize, gotovo kvantitativno iskorištenje sirove galne kiseline.

Treba primijetiti, da je galna kiselina, dobivena hidrolizom u kiselom nečistija od galne kiseline dobivene hidrolizom u alkalnom. Čista galna kiselina dobiva se dvokratnom prekrizacijom iz vodene otopine uz dodavanje aktivnog ugljena. Na taj način dobiveno je hidrolizom u kiselom 62%, a hidrolizom u alkalnom 68,7% čiste galne kiseline.

Ekperimenti su nastavljeni sa svrhom da se primjenom optimalnih radnih uvjeta i metodskih postupaka izrađenih kod rada sa standardnim galotanimom (acidum tannicum), pokuša dobiti galna kiselina iz domaćih taninskih ekstrakata.

Pokusi za dobivanje galne kiseline iz domaćega kestenova i hrastova taninskog ekstrakta

Sastav taninskih ekstrakata, ispitanih po internacionalnoj filtarskoj metodi⁸ bio je ovaj:

Kestenov taninski ekstrakt: vlaga 14,1%; suha tvar 85,9%; netopljivo 2,9%; netanini 23,0% i tanini 60,0%.

Hrastov taninski ekstrakt: vlaga 13,4%; suha tvar 86,6%; netopljivo 1,0%; netanini 20,8% i tanini 64,8%.

Hidrolizu kestenova i hrastova ekstrakta u alkalnom, u svrhu dobivanja galne kiseline, provodili smo na ova tri načina: 1) Primijenili smo optimalne uvjete koje smo izradili radeći na taninskom preparatu (acidum tannicum), 2) Vršili smo blagu alkalnu hidrolizu po Münzu⁴. Njemu je uspjelo dobiti galnu kiselinu sa 15%-tnim iskorištenjem iz tako zvanog kasnog tanina. To je tanin iz odraslog kestenova lišća. 3) Provodili smo hidrolizu u alkalnom po Nazarenku¹¹.

Ni po kojemu od ovih postupaka nismo postigli praktički nikakvo iskorištenje sirove galne kiseline.

Sirovu galnu kiselinu nismo mogli dobiti ni hidrolizom kestenova i hrastova taninskog ekstrakta u kiselom.

Dobivanje galne kiseline iz rujeva taninskog ekstrakta (*Rhus cotinus* L)

Sastav rujeva taninskog ekstrakta, koji smo upotrebili za ispitivanje, bio je ovaj: vlaga 42,25%; suha tvar 50,75%; netopivo 0,55%; netanini 33,05% i tanini 24,15%.

Kod prvoga pokusa hidrolize rujeva taninskog ekstrakta u alkalnom primijenili smo optimalne uvjete, koje smo ustanovili kod taninskog preparata (vidi ta-

TABLICA III

*Pregled iskorištenja galne kiseline kod hidrolize rujeva taninskog ekstrakta (*Rhus cotinus* L) u alkalnom, uz različite uvjete rada*

*Yields of gallic acid in the hydrolysis reaction of sumach tanning extract (*Rhus cotinus* L) in alkaline solution under various operating conditions*

Redni broj pokusa Serial number	Količina NaOH u % s obzirom na tanin Quantity of NaOH(%) in proportion to tannin	Koncentracija NaOH u % NaOH concentration in %	Vrijeme trajanja reakcije u h Time required for reaction in hours	Temp. reakcije u °C Reaction temp. in °C	Iskorištenje galne kiseline u % Yield of gallic acid in %	T. t. u °C M. p. in °C
1	90	25	5	70	24	225
2	110	25	5	70	tragovi	—
3	70	25	5	70	14,5	228
4	90	15	5	70	0	—
5	90	35	5	70	22,8	228,5
6	90	25	4	70	28,8	228
7	90	25	3	70	16,8	229
8	90	25	5	60	26,8	225
9	90	25	5	80	56,0	225
10	90	25	4	80	46,0	225

blicu I. pokus 6). Kod svih pokusa uzimali smo 50 g rujeva taninskog ekstrakta. Sirove galne kiseline (t. t. 225°C) iskorišteno je 3,0 g, odnosno 24%, pri čemu je računat prisutni čisti tanin.

Iz tabličnog pregleda rezultata razabiremo, da se galna kiselina iskorišćuje hidrolizom u alkalnom, najbolje uz uvjete kao kod pokusa broj 9. Ekstrakcijom zaostalog matičnog luga (pokus 9) pomoću smjese eter-alkohol (80 : 20) dobivamo još 15% sirove galne kiseline (t. t. 240°C), tako da optimalno iskorištenje sirove galne

kiseline, hidrolizom u alkalnom rujeva taninskog ekstrakta iznosi 71%, s obzirom na prisutni čisti tanin.

Vršeći pokuse hidrolize rujeva taninskog ekstrakta u kiselom iskoristili smo iskustva stečena kod hidrolize taninskoga preparata u kiselom, to jest u pojedinim smo pokusima varirali koncentraciju kiseline upotrebljene za hidrolizu.

TABLICA IV

Pregled iskorištenja galne kiseline kod hidrolize rujeva taninskog ekstrakta (*Rhus cotinus* L) u kiselom uz različite uvjete rada
Yields of gallic acid in the hydrolysis reaction of sumach tanning extract (*Rhus cotinus* L) in acid solution under various operating conditions

Redni broj pokusa Serial number	100 g x-% tne H ₂ SO ₄ 100 g of n% H ₂ SO ₄	Vrijeme hidrolize u satima kod 95°C Time of hydrolysis in hours at 95°C	Iskorištenje galne kiseline u % Yields of gallic acid in %	T. t. u °C M. p. in °C
1	7,5	10	33,6	237
2	10	10	40,0	238
3	12,5	10	39,2	235
4	15	10	39,2	235
5	20	10	(92,6)	238
6	25	10	(154,0)	> 300

Način rada za prvi pokus iznosimo u tablici IV.: 50 g rujeva taninskog ekstrakta obrađivali smo 10 sati sa 100 g 7,5%-tne H₂SO₄ kod 95°C. Otparenu vodu treba, dok traje reakcija, nadolijevanjem nadomjestiti, inače nastaje osmoljenje reakcione smjese. Sirove galne kiseline (t. t. 237°C) iskorišteno je 4,2 g, odnosno 33,6% računajući prisutni čisti tanin.

Tablica IV ne pokazuje realno iskorištenje sirove galne kiseline, jer se povećanjem koncentracije H₂SO₄ dobivaju produkti sa sve više smolastih sastojina. Prekristalizacija je u prosjeku provedena s iskorištenjem od 24%. Pokus broj 6 daje kao rezultat smolastu supstancu.

Zbog toga se hidrolizom u alkalnom dobivaju veća iskorištenja. Prednost alkalne hidrolize dolazi od izražaja i nakon izvršene prekristalizacije, kojom se iz sirove galne kiseline dobije 67% čiste galne kiseline.

LITERATURA

1. Cit. prema: *Beilsteins Handbuch der Org. Chem.*, Berlin 10 (1927) 470.
2. R. Domac, *Flora*, Jugoslavenska akademija znanosti i umjetnosti, Zagreb 1950.
3. K. Freudenberg, *Tannin, Cellulose, Lignin*, Berlin 1933. str. 25—66.
4. W. Münz, *Disertacija. Collegium*, Heidelberg 1929. str. 499—509, 712.
5. F. Berger, *Handbuch der Drogenkunde*, I. Wien 1949. str. 181.
6. L. Planchon, *Précis de matières médicales*, I. Paris 1944. str. 642.
7. E. Perrot, *Matières premières usuelles du règne végétal*, I. Paris 1943—44. str. 772; II. Paris 1943—44. str. 1213, 1758, 1043.
8. *Gerbereichemisches Taschenbuch*, Vagda-Kallender. Dresden 1932. str. 97—124.
9. Ullmann, *Enzyklopädie der technischen Chemie* V. Berlin 1930. str. 461.
10. J. Schwyzer, *Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte*, Berlin 1931., str. 199—200.
11. M. Nazarenko, *J. Applied Chem.* (U. S. S. R.) 10 (1931) 166. Cit. prema C. A. 31 (1931) 4299⁶.

ABSTRACT**Preparation of Gallic Acid from Yugoslav Tanning Extracts**

M. Krajčinović, B. Prohaska and I. Mekjavić

The subject of this study is the application of various methods for preparation of gallic acid from Yugoslav tanning extracts. First the optimal conditions of producing the gallic acid by hydrolysis from alkaline and acid solution were determined. For that purpose tannic acid has been used as a standard gallotannic raw material for the experiments. The obtained experimental data were used to work out a method of producing the gallic acid from Yugoslav tanning extracts.

Considering the experimental data it is obvious that only the tanning extracts from the *Rhus cotinus* L. leaves can be used as an ample Yugoslav industrial raw material for the production of gallic acid. The highest yield was obtained by the hydrolysis in alkaline medium under preparative conditions, as cited in the experiment No 9, tab. III.

LABORATORY OF ORGANIC CHEMICAL TECHNOLOGY
TECHNICAL FACULTY, UNIVERSITY OF ZAGREB
ZAGREB, CROATIA, YUGOSLAVIA

Received June 7, 1955