

Über eine gepaarte Glukuronsäure aus der Zuckerrübe.

Vorläufige Mitteilung.

Von

K. Smolenski, Dozent in St. Petersburg.

(Aus dem Nahrungsmittel-Laboratorium des Technologischen Instituts in St. Petersburg.)

(Der Redaktion zugegangen am 4. März 1911.)

Bei der Untersuchung der Niederschläge, welche sich in den Zuckerfabriken bei der Vorwärmung des Diffusionsrohsaftes bis zu 75—85° C. ausscheiden, wurde von mir unter anderen eine Substanz isoliert, welche die Farbenreaktionen der Rübenharzsäure¹⁾ gibt; sie unterscheidet sich aber deutlich von derselben durch ihr Verhalten zu Lösungsmitteln, durch den Schmelzpunkt, die elementare Zusammensetzung, das spezifische Drehungsvermögen usw. Dieselbe Substanz wurde auch direkt aus dem Rübensafte isoliert.

Die Substanz wurde aus den Niederschlägen nach mehreren Methoden dargestellt. Als die beste hat sich folgende bewährt.

Der Niederschlag wird zunächst mit absolutem Alkohol extrahiert und mit Wasser gewaschen; dann, zwecks Zersetzung des Magnesiumsalzes der Substanz (in welcher Form sie sich in dem Niederschlage befindet), mit Salzsäure erwärmt; dann mit Wasser gewaschen und getrocknet; die betreffende Substanz wird dann daraus mit absolutem Alkohol ausgezogen und aus demselben umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt bis zu 10% des ursprünglichen Rohmaterials.

¹⁾ Die Rübenharzsäure wurde von K. Andrlík und Votoček aus denselben Niederschlägen isoliert: Neue Zeit. für Rübenzuckerindustrie, Bd. XI, S. 39—44; Chem. Centr., 1898, Bd. I. S. 621.

Die Substanz hat folgende Eigenschaften: in Wasser ist sie unlöslich; in Äthyl- und Methylalkohol, Aceton, Eisessig und Phenol leicht löslich; in Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff so gut wie unlöslich.

Die Substanz löst sich in verdünnten Alkalien und Ammoniak und wird aus der Lösung durch Säuren gefällt.

Sie hat die Eigenschaften einer Säure: 1 g der Substanz verbraucht beim Titrieren in alkoholischer Lösung (Phenolphthalein als Indikator) 32 ccm $\frac{1}{10}$ -n-Kalilauge. Die alkalischen Salze lösen sich gut in Wasser; Calcium-, Baryum-, Zink-, Bleisalze sind in Wasser unlöslich.

Die Substanz gibt die charakteristischen Farbenreaktionen der Rübenharzsäure von K. Andrlik, färbt sich z. B. in Essigsäureanhydrid gelöst und mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt intensiv rot-violett.

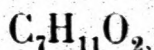
Der Schmelz- und Zersetzungspunkt der reinsten Präparate liegt bei 214—216 C. (unkorr.; bei raschem Erhitzen.)

Das spezifische Drehungsvermögen in der 2%igen alkoholischen Lösung liegt für verschiedene Präparate zwischen $[\alpha]_D = +21,0^\circ$ und $[\alpha]_D = +24,9^\circ$.

Die elementare Zusammensetzung der bei 100° C. getrockneten Substanz ist folgende:

| | | | |
|-----|--------|------|------|
| C = | 66,09: | 3,48 | At.; |
| H = | 8,58; | 5,44 | At.; |
| O = | 25,33: | 1 | At., |

was auf die einfachste Formel



schließen läßt.

Bei der Einwirkung von Säuren unter verschiedenen Bedingungen — wie z. B., in alkoholischer Lösung mit Salzsäure oder konzentrierter Schwefelsäure, beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure oder beim Erwärmen im Autoklaven bis zu 135—140° C. mit 1%iger Schwefelsäure, bei schwachem Erwärmen mit kleinen Mengen von Salz- oder konzentrierter Schwefelsäure (in essigsaurer Lösung) usw. — erleidet die Substanz eine Zersetzung. Unter den Zersetzungsprodukten

wurde die Rübenharzsäure von Andrlik, $C_{22}H_{36}O_2$, in großen Mengen gefunden: sie ist leicht, nach ihrem Schmelzpunkt $-300^{\circ} C.$ — und spezifischem Drehungsvermögen, $[\alpha]_D = +78,5^{\circ}$, zu identifizieren.

Beim Kochen mit genügend konzentrierter alkoholischer Kalilauge erleidet die Substanz eine Zersetzung, unter Bildung des Kaliumsalzes der Rübenharzsäure: nach dieser Methode hat Andrlik seine Harzsäure, für welche meine Substanz als Muttersubstanz angenommen werden muß, in reinem Zustande dargestellt.

Bei der Hydrolyse mit Säuren in wässriger Lösung enthält das Filtrat von der Harzsäure eine Substanz, welche den Charakter eines reduzierenden Zuckers besitzt. Die Lösung zeigt die Reaktion von Molisch mit α -Naphthol und reduziert Fehlingsche Lösung. Die Zuckermenge (aus Kupfer) auf Dextrose umgerechnet, beträgt 20—25% der Substanz: die Menge der Harzsäure ca. 60—65%.

Die nähere Untersuchung des betreffenden Filtrates auf Kohlenhydrate gibt folgende Resultate:

beim Kochen mit Salzsäure — Furfurolreaktion mit Anilinpapier:

beim Kochen mit Salzsäure und Phloroglucin — rote Färbung;

beim Kochen mit Salzsäure und Orcin — violette Färbung.

Dieselben Pentosenreaktionen gibt auch die Ursubstanz selbst.

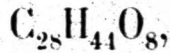
Außerdem wurde bei der Tollensschen Reaktion mit Naphthoresorcin eine intensiv blau-violette Färbung der ätherischen Schicht beobachtet, eine Reaktion, welche von den bis jetzt bekannten Kohlenhydraten und ihren näheren Derivaten nur der Glukuronsäure zukommt.

Die bei der quantitativen Furfurolbestimmung erhaltene Phloroglucidmenge betrug ein Drittel der aus dem Kupfer berechneten Kohlenhydratmenge, also auch hier ergab sich das Verhältnis, wie es für Glukuronsäure erforderlich ist.

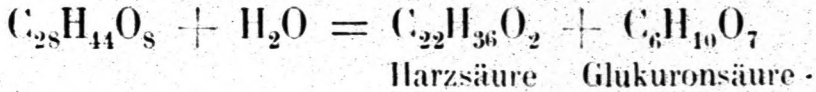
Auf Grund aller dieser Ergebnisse können wir mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß die aus der Zuckerrübe

isolierte Substanz nichts anderes als eine gepaarte Glukuronsäure, nämlich ein Glukuronid der Rübenharzsäure, vorstellt.

Dann kann der Substanz die Formel



welche sehr gut mit der Analyse stimmt, zugeschrieben, und die Hydrolyse durch die Gleichung:



ausgedrückt werden.

Die Substanz wäre also die erste gepaarte Glukuronsäure, die direkt aus einem pflanzlichen Objekte dargestellt wurde, und könnte als neuer Beweis des inneren Zusammenhanges zwischen den biologisch-chemischen Prozessen in der Pflanzen- und Tierwelt dienen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.