

Die Stärke

Fachzeitschrift für Erforschung, Herstellung und
Verwendung von Stärke und Stärkeerzeugnissen

Schriftleitung: Ernst Rosenbaum, Frankfurt a. M.

VERLAG: WISSENSCHAFTLICHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., STUTTGART-S, TÜBINGER STR. 53

JAHRGANG 5

AUGUST 1953

Nr. 8

Über d-Glukuronsäure und ihre Darstellung aus Stärke

Von Dr. Gerd Graefe, Hamburg¹

Mit 5 Textabbildungen und 1 Tabelle

Eine höchst interessante und physiologisch wichtige Verbindung ist die d-Glukuronsäure, über deren Bedeutung für den Stoffwechsel E. Artz (1) in dieser Zeitschrift bereits ausführlich berichtet hat. Die Säure tritt in reichlichem Maße in Form sog. „gepaarter“ Glukuronsäuren im menschlichen und tierischen Harn auf und wurde erstmalig daraus im Jahre 1879 von O. Schmiedberg und H. Meyer (2) isoliert. Der Organismus bedient sich ihrer, um eine Reihe von giftigen Substanzen, z. B. Phenole, Ketone und andere giftige Stoffe mit Hydroxylgruppen, die mit der Nahrung aufgenommen werden oder sich im Organismus bilden, glykosidisch zu binden und als ungiftige gepaarte Glukuronsäuren aus dem Organismus zu entfernen. Wahrscheinlich werden die Fremdstoffe zunächst an d-Glukose gebunden, bevor letztere dann in 6-Stellung zu Glukuroniden oxydiert wird. Führt man dem Körper z. B. Borneol, Menthol oder das sehr giftige Phenol zu, so erscheinen diese Stoffe, die im Körper keinen oxydativen Abbau erleiden, nach kurzer Zeit als gepaarte Glukuronsäuren im Harn, das Phenol z. B. als Phenol-Glukuronsäure (Abb. 1).

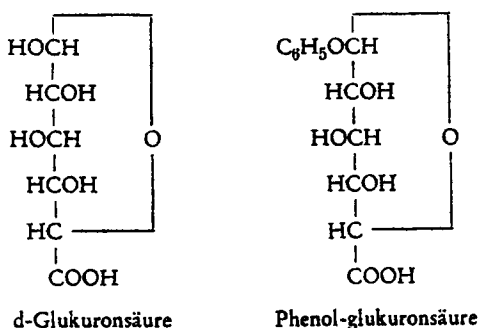


Abb. 1. Bildung von Phenol-glukuronsäure

Die Reaktion verläuft so glatt, daß sie früher zur Darstellung von Glukuronsäure herangezogen wurde. Man verfütterte größere Mengen Borneol bzw. Menthol an Hunde bzw. Kaninchen (3) und arbeitete den Harn der Tiere auf. Durch Erhitzen mit verdünnten Säuren erhielt man dann aus den gepaarten Glukuronsäuren die freie Säure.

In der Natur ist die Glukuronsäure als Baustein von Polysacchariden, beispielsweise der Hyaluronsäure, der Chondroitinschwefelsäure, der Mucoitinschwefelsäure, des Heparins und einiger Bakterien-Polysaccharide weit

¹ Aus der Wissenschaftlichen Abteilung der Deutsche Maizena Werke GmbH., Hamburg.

verbreitet. Außerdem kommt sie im Stroh und in glykosidischer Bindung in verschiedenen Saponinen vor. Auch im arabischen Gummi findet sich die Säure in hinreichender Menge, so daß man versucht hat, sie daraus präparativ zu gewinnen (4). Für die Herstellung größerer Mengen Glukuronsäure ist dieser Weg jedoch ebenso wenig wie der biologische geeignet.

d-Glukuronsäure gehört chemisch zur Gruppe der Oxyaldehydcarbonsäuren, die man nach dem Vorkommen des ersten bekannten Vertreters im Harn als Uronsäuren bezeichnet. Diese Säuren geben außer den Reaktionen der Carboxylgruppe auch die typischen Zuckerreaktionen. Glukuronsäure bildet analog der d-Glukose eine Laktolform und als Oxy-carbonsäure auch ein γ -Lakton, das d-Glukuron, das beispielsweise beim Eindampfen einer wäßrigen Glukuronsäurelösung entsteht (Abb. 2).

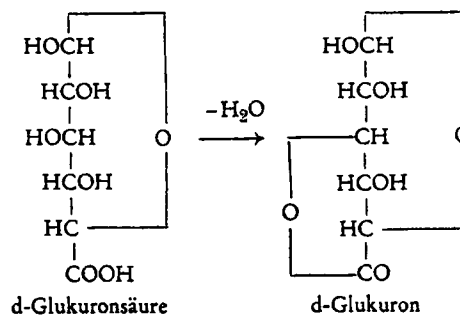


Abb. 2. Laktonisierung von Glukuronsäure zum γ -Lakton

1. Bisher bekannte Verfahren zur Herstellung von Glukuronsäure.

Für die präparative und technische Gewinnung von d-Glukuronsäure haben sich die natürlichen Quellen als ungeeignet erwiesen. Es hat dagegen nicht an Versuchen gefehlt, die konfiguratив verwandte d-Glukose dazu heranzuziehen. Die direkte Oxydation von Glukose mit Wasserstoffsperoxyd liefert nur geringe Ausbeuten, weil das Oxydationsmittel zunächst im wesentlichen an der Carbonylgruppe angreift. Schützt man diese aber durch Glykosidbildung vor der Oxydation, so erfolgt der Angriff zunächst an der primären Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom 6.

L. Zervas und P. Seßler (5) stellten zunächst über die 1.2-5.6-Diisopropylidenglukose die 1.2-Isopropylidenglukose her, daraus dann die 1.2-Isopropyliden-3.5-benzylidenglukose und oxydierten mit alkalischer Permanganatlösung zum entsprechenden Glukuronsäurederivat.

Hieraus konnten sie durch Hydrierung mit Palladiumwasserstoff 1.2-Isopropyliden-d-Glukuronsäure gewinnen, die beim Kochen mit Wasser oder mit verdünnten Säuren in d-Glukuron überging. Die Methode ist umständlich, teuer und liefert schlechte Ausbeuten.

Nach einem Vorschlag von M. Stacey (6) wird d-Glukose (I) zunächst durch Behandlung mit Triphenylmethylchlorid und Essigsäureanhydrid in Pyridin in 1.2.3.4-Tetracetyl-6-Trityl-d-Glukose (II) überführt. Nach Abspaltung der Tritylgruppe wird die Tetracetylglukose (III) mit Kaliumpermanganat in Eisessig zur 1.2.3.4-Tetracetyl-d-Glukuronsäure (IV) oxydiert. Die Acetylgruppen werden mit Bariumhydroxyd verseift und das d-Glukuron (VI) wird über das Bariumsalz der Glukuronsäure (V) in 20%iger Ausbeute (bezogen auf d-Glukose) in kristallisierter Form erhalten. Trotz der verhältnismäßig guten Ausbeute ist das Verfahren zu umständlich und zu teuer (Abb. 3).

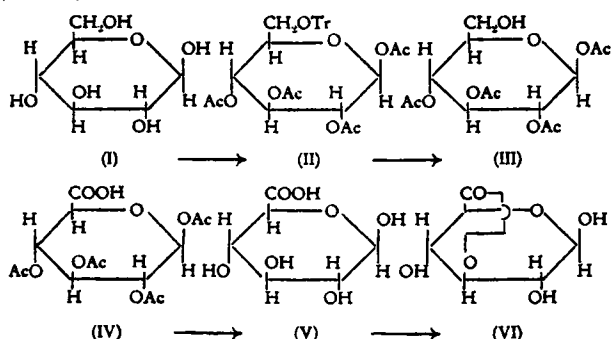


Abb. 3. Synthese von Glukuronsäure nach Stacey
(Ac = Acetylrest Tr = Tritylrest)

Eine größere Anzahl von Arbeiten, die im Laufe der letzten zehn Jahre veröffentlicht wurde, beschreibt die Oxydation von Glykosiden und Polysacchariden zu den entsprechenden Uroniden mit Stickstofftetroxyd (7). E. Hardegger und D. Spitz (8) gelang es auf diesem Wege, sowohl das α -Methyl-d-Glukopyranosid als auch die entsprechende β -Verbindung über das Bariumsalz herzustellen. Schwierigkeiten machte jedoch die Hydrolyse der Glykoside zur freien Säure bzw. ihrem Lacton, die mit 90%iger Ameisensäure nur in geringer Ausbeute durchführbar war.

Elegant ist die in den letzten Jahren u. a. von K. Heyns und Mitarbeitern (9) angewendete Methode der katalytischen Oxydation von Kohlenhydraten unter Verwendung von Edelmetall-Katalysatoren mit Luft oder Sauerstoff, die unter geeigneten Bedingungen hinsichtlich Konzentration, Temperatur, anwesender Begleitstoffe und pH-Wert eine bemerkenswerte Spezifität aufweist und die Gewinnung von Karbonsäuren durch vorzugsweise Oxydation bestimmter Aldehyd- oder primärer Alkoholgruppen in guter Ausbeute gestattet. C. L. Mehlretter, B. H. Alexander, R. Z. Mellies und C. E. Rist (10) gelang auf diesem Wege die Darstellung des Kalziumsalzes der 1.2-Isopropyliden-d-Glukuronsäure aus der entsprechenden Isopropyliden-Verbindung der d-Glukose, aus dem die Glukuronsäure in Form ihres Lactons nach Hydrolyse mit Oxalsäure erhältlich ist. Auch α -Methyl-d-Glukosid, α -Äthyl-d-Glukosid, α -Methyl-Galaktosid und α -Methyl-Mannosid lassen sich auf katalytischem Wege mit Luft oder Sauerstoff zu den entsprechenden Uronsäurederivaten oxydieren (11). In ähnlicher Weise gelang es C. A. Marsh (22) verschiedene Derivate von Uronsäuren darzustellen.

2. Darstellung von Glukuronsäure aus Stärke

Wir fanden nun einen einfachen Weg zur Herstellung von Glukuronsäure-Lacton, der es ermöglicht, polymere Kohlenhydrate, deren glykosidische OH-Gruppen durch Acetalbildung zwischen benachbarten d-Glukosemolekülen von Natur aus geschützt sind, zu Polyuroniden zu oxydieren und aus dem Hydrolysat d-Glukuron in kristallisierter Form zu gewinnen (12). Während alle bisher bekannten Methoden zur Herstellung von Glukuronsäure von der d-Glukose ausgehen und mindestens vier Stufen benötigen (Stärke $\rightarrow$ d-Glukose $\rightarrow$ d-Glukosid bzw. 1.2-Isopropyliden-d-Glukose $\rightarrow$ d-Glukuronid bzw. 1.2-Isopropyliden-d-Glukuronsäure $\rightarrow$ d-Glukuron), erfordert unser Verfahren lediglich zwei Stufen. Als geeignetes Ausgangsmaterial erwiesen sich handelsübliche Quellstärken und native Stärken. Da nach dem heutigen Stand der Forschung in der Stärke als Amylose-Amylopektinmischung neben etwa 20 normalen 1.4-(Maltose-)Bindungen eine anormale 1.6-(Isomaltose-)Bindung vorkommt, sind theoretisch nur etwa 5%, also ein verhältnismäßig geringer Prozentsatz der d-Glukosereste, am Kohlenstoffatom 6 nicht oxydierbar.

A. Oxydation von Stärke mit Salpetersäure

Für die Oxydation der Stärke verwendeten wir Salpetersäure. Wir gingen dabei auf eine Beobachtung von C. Neuberg (13) zurück, der bei der Behandlung von d-Glukose mit 25%iger Salpetersäure ein Gemisch von d-Zuckersäure und etwa 10% d-Glukuronsäure erhielt. Über das Bleisalz konnte er letztere in Form des Bariumsalzes isolieren, allerdings nicht in reiner Form. Vor einigen Jahren haben amerikanische Forscher (14) mit nitrithaltiger Salpetersäure erfolgreich die Oxydation einer besonders mit Phosphorsäure aktivierten Zellulose zu einem Polyuronid und von d-Galaktose zu Schleimsäure durchgeführt.

Unsere Versuche führten wir mit einer 72%igen Salpetersäure durch (Dichte 1.42), die wir uns durch Verdünnen einer hochkonzentrierten, stickstoffdioxydhaltigen Säure (Dichte 1.52) herstellten. Als Ausgangsmaterial verwendeten wir zunächst handelsübliche Quellstärke, in der die Stärkemoleküle in aufgelockelter, reaktionsfähiger Form vorliegen, ohne dabei gleichzeitig einen stärkeren Abbau erlitten zu haben. In systematischen Versuchen gelang es uns, bei einer Temperatur von 0–5°C Maisquellstärke zu einer 6-Karboxylstärke mit einem Gehalt von 50–55% Uronsäureanhydrid zu oxydieren (Abb. 4).

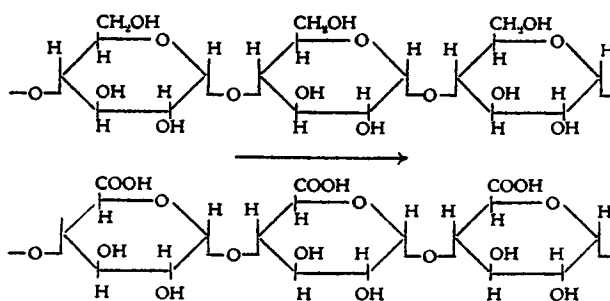


Abb. 4. Oxydation von Stärke zu 6-Karboxylstärke¹
(schematisch)

¹ Die Bezeichnung „Karboxylstärke“ geht auf einen Vorschlag von K. Heyns, Ber. 86, 646 (1953) zurück.

Die optimale Einwirkungszeit betrug 150–170 Stunden. Die Abtrennung und Reinigung der Oxydationsprodukte von der Salpetersäure erfolgte durch Ausfällen und Auswaschen mit Methanol. Der Stickstoffgehalt der gereinigten, oxydierten Stärke lag unter 0,5 %, so daß die gleichzeitige Bildung von Nitroprodukten unwahrscheinlich ist. Der Verlauf der Oxydation wurde durch die Überführung der Oxydationsprodukte in Furfurol nach *B. Tollens* verfolgt. Diese Reaktion verläuft zwar nicht quantitativ, jedoch entspricht nach *A. C. Sloep* (15) ein Teil Furfurolphloroglucid im Mittel 2,97 Teilen freier Uronsäure oder 3,27 Teilen Uronsäureanhydrid. Während der Reaktion wurde gleichzeitig eine Zunahme an reduzierenden Zuckern von 0 auf 12–13 % festgestellt, die auf eine allmähliche Aufspaltung des Stärkemoleküls zurückzuführen ist (Abb. 5).

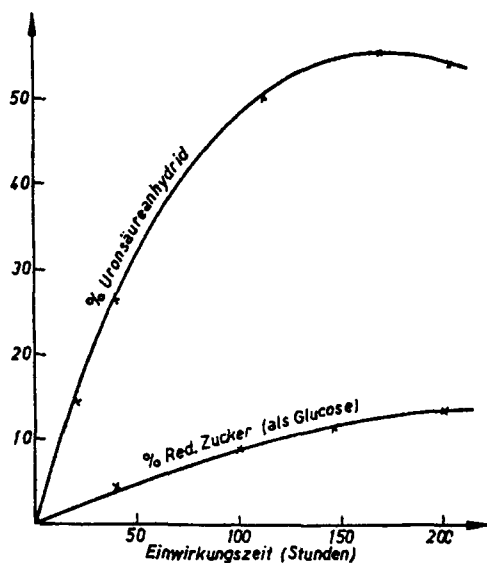


Abb. 5. Oxydation von handelsüblicher Maisquellstärke mit stickstoffdioxidhaltiger Salpetersäure (Dichte 1,42) bei 0 bis + 5° C zu 6-Karboxylstärke

Auch handelsübliche native Mais-, Reis- und Kartoffelstärke ließen sich in gleicher Weise oxydieren. Durchschnittlich wurde gegenüber den Versuchen mit Maisquellstärke aber nur ein etwas geringerer Oxydationsgrad von 45–50 % Uronsäureanhydrid erreicht.

Die 6-Karboxylstärken stellen nach dem Trocknen und Mahlen nicht hygroskopische, in kaltem Wasser begrenzt quellbare, in siedendem Wasser lösliche Produkte dar. Aus wäßriger Lösung werden sie durch verdünnte Säuren, Äthanol, Methanol und Azeton ausgefällt. Sie haben deutlich sauren Geschmack. Die Karboxylgruppen lassen sich in wäßriger Lösung vollständig gegen Phenolphthalein als Indikator titrieren.

Im Laufe unserer Untersuchungen stellte es sich heraus, daß der Grad der Oxydation durch Nitritzusätze (14) nicht weiter gesteigert werden kann, wenn man eine gelblich bis rötlich gefärbte, stickstoffdioxidhaltige Salpetersäure verwendet. Eine farblose Salpetersäure, die frei von Stickstoffdioxid ist, eignet sich dagegen ohne gleichzeitige Verwendung von Nitrit nicht für die Oxydation. Offensichtlich bewirkt also unter den von uns angewendeten Versuchsbedingungen nicht die Salpetersäure, sondern das Stickstoffdioxid die Oxydation der primären Alkoholgruppen zu Karboxylgruppen, das nach der Einleitung der Reaktion laufend aus Salpetersäure nachgebildet wird.

B. Hydrolyse von 6-Karboxylstärke und Gewinnung von d-Glukuronsäure-Lacton

Um die Hydrolyse der oxydierten Stärke so schonend wie möglich durchzuführen, wurden zunächst enzymatische Spaltungsversuche durchgeführt. Mit handelsüblichen Amylase-Präparaten (Biolase C 12 der Fa. *Kalle & Co.*, Wiesbaden, und Diastase puriss der Fa. *E. Merck*, Darmstadt) gelang keine vollständige Hydrolyse. Auch mit einem hochkonzentrierten Pectinase-Präparat (Pectinol K doppelt konzentriert der Fa. *Röhm & Haas*, Darmstadt), mit dem *F. A. Henglein* und *M. Hann* (16) erfolgreich Pektin gespalten haben, um daraus d-Galakturonsäure zu gewinnen, gelang erst nach 14 Tagen eine Teilhydrolyse. Weitere Versuche in dieser Richtung wurden deshalb nicht durchgeführt.

Erfolgreicher verliefen die Versuche, die Hydrolyse der oxydierten Stärke mit Säure zu erreichen. Eine Methode, die bereits *E. Fischer* (17) zur Spaltung des α -Methyl-d-Glukosids anwendete (Erhitzen mit der zehnfachen Menge 5%iger Schwefelsäure im siedenden Wasserbad), führte nicht zum Ziel, obwohl es auf diese Weise gelingt, auch α -Methyl-Galakturonsäure zu spalten (18). Ohne Ergebnis verliefen auch Versuche mit methylalkoholischer Salzsäure (19). Ebenso führten die Bedingungen der technischen Stärkehydrolyse (Erhitzen auf 135–140° C mit 0,5 % Säure, auf Stärke berechnet) nicht zum Ziel. Es muß deshalb angenommen werden, daß die Karboxylgruppen am Kohlenstoffatom 6 die oxydierte Stärke gegen eine hydrolytische Spaltung besonders widerstandsfähig machen. Auch bei Pektolsäure haben *F. Ehrlich* und *R. Guttman* (20) die Erfahrung gemacht, daß sich Pektinstoffe wesentlich schwerer hydrolysieren lassen als Stärke. Sie verwendeten bei ihren Versuchen zur Gewinnung von kristallisierter d-Galakturonsäure die etwa 17fache Menge 1%ige Schwefelsäure bei einer Badtemperatur von 145–150° C.

In systematischen Versuchen haben wir die günstigsten Bedingungen für die Säurehydrolyse der oxydierten Stärke untersucht. Wir verfolgten den Verlauf an Hand der Abnahme der spezifischen Drehung, der Zunahme des Reduktionswertes (berechnet als d-Glukose) und der Zunahme des Gehaltes an freier Glukuronsäure (21). Durch längeres Erhitzen am Rückflußkühler konnte auch bei Erhöhung der Säurekonzentration kein befriedigendes Ergebnis erzielt werden, weil dann der größte Teil der abgespaltenen Glukuronsäure bereits zerstört wurde. Erfolgreicher verliefen die Versuche unter Überdruck. Es zeigte sich hierbei eindeutig, daß die günstigsten Bedingungen zur Gewinnung von kristallisiertem Glukuron aus oxydierter Stärke auf eine möglichst kurze, aber intensive Behandlung hinauslaufen. Die besten Ergebnisse wurden mit n/7- bis n/1-Salzsäure bei Temperaturen von 150 bis 155° C erhalten. Aus 5 g oxydierter Stärke (Gehalt an Uronsäureanhydrid 50,6 %) wurden nach der Aufarbeitung und Reinigung durchschnittlich 2–3 g Reaktionsprodukt folgender Zusammensetzung gewonnen (Tab. 1):

Durch Behandlung von oxydierter Stärke (Gehalt an Uronsäureanhydrid 53,0 %) mit n/2-Salzsäure bei 155° C im Autoklaven, Reinigung des Hydrolysats mit n-Butanol und Carboraffin gelang es uns, aus Eisessig nach dem Animpfen reines kristallisiertes d-Glukuronsäure-Lacton zu isolieren. Die Ausbeute (bezogen auf die eingesetzte Stärkemenge) betrug 26 %. Es ist bemerkenswert, daß bereits etwa 50 % d-Glukuron zerstört werden, wenn man die reine kristallisierte Verbindung den gleichen Bedingungen

unterwirft. Hieraus läßt sich eine größere Widerstandsfähigkeit der in das oxydierte Stärkemolekül eingebauten Glukuronsäure gegenüber dem Glukuron ableiten.

Tabelle 1
Hydrolyse oxydierter Stärke

Bedingungen der Hydrolyse	Zusammensetzung des Hydrolysats		
	% red. Zucker (ber. als d-Glucose)	$[\alpha]_D^{20}$	% d-Glucuronsäure (21)
n/7-HCl, 30 Min. bei 150° C	50.1	69.0	49.6
n/7-HCl, 45 " " 150° C	59.5	59.0	52.5
n/7-HCl, 60 " " 150° C	65.8	59.5	49.8
n/5-HCl, 30 " " 150° C	58.5	51.4	58.8
n/5-HCl, 60 " " 150° C	70.1	46.0	44.2
n/2-HCl, 30 " " 140° C	61.7	52.6	48.1
n/2-HCl, 60 " " 140° C	69.3	38.2	45.4
n/2-HCl, 15 " " 150° C	65.6	39.2	44.3
n/2-HCl, 30 " " 150° C	57.7	23.4	52.5
n/2-HCl, 15 " " 155° C	62.3	38.1	54.8
n/1-HCl, 30 " " 140° C	59.0	27.5	27.8
n/1-HCl, 15 " " 150° C	31.1	11.1	24.0

Bei Verwendung eines säurefesten Knetmischers, der mit Kühlsole gekühlt wird, für die Oxydation der Stärke und eines Anionenaustauschers zur Isolierung der Glukuronsäure aus dem Hydrolysat dürfte bei technischer Durchführung des Verfahrens noch eine Erhöhung der Ausbeute an kristallisiertem Glukuron zu erreichen sein.

Nach der gleichen Methode ließ sich auch eine mit Phosphorsäure vorbehandelte Zellulose (14) mit stickstoffdioxidhaltiger Salpetersäure zu einem Polyuronid oxydieren und die Hydrolyse der oxydierten Zellulose durchführen. Die bei Stärke erhaltene Ausbeute an kristallisiertem Glukuron konnte zwar nicht ganz erreicht werden, die Ausfällung und Reinigung der in Wasser nicht löslichen oxydierten Zellulose war jedoch mit Wasser möglich, während bei der oxydierten Stärke Methanol eingesetzt werden mußte.

Beschreibung der Versuche

A. Oxydation von Stärke mit Salpetersäure

1. 100 g Maisquellstärke mit einem Wassergehalt von 9.4 % werden unter Rühren in 200 ccm einer auf -10°C gekühlten Salpetersäure ($D = 1.42$) eingetragen. Die Säure wird vorher durch Verdünnen einer konzentrierten, stickstoffdioxidhaltigen Salpetersäure ($D = 1.52$) auf die vorgeschriebene Konzentration gebracht. Das Reaktionsgemisch wird bei einer Temperatur zwischen 0 und $+5^\circ\text{C}$ 168 Stunden sich selbst überlassen. Daraufhin wird die dicke, schwach gelblich-grün gefärbte Gallerte unter Kühlung mit Wasser in etwa 600 ccm Methanol eingerührt, wobei sich die 6-Carboxylstärke in körniger, gut filtrierbarer Form abscheidet. Sie wird durch Filtration abgetrennt, mit reichlich Methanol gewaschen und bei 50°C im Vakuum getrocknet. Auf diese Weise werden durchschnittlich 105 g trockenes Oxydationsprodukt mit einem Gehalt an Uronsäureanhydrid von 50–55 % erhalten. Stickstoffgehalt nach Dumas 0.3 %.

2. 100 g handelsübliche Kartoffelstärke mit einem Wassergehalt von 16.1 % werden unter Rühren in eine auf -10°C gekühlte Lösung von 20 g Natriumnitrit in 200 ccm Salpetersäure (Dichte = 1.42) eingetragen. Das Reaktionsgemisch wird bei einer Temperatur zwischen 0 und $+5^\circ\text{C}$ sich selbst überlassen. Nach einer Reaktions-

zeit von 168 Stunden wird wie unter 1. aufgearbeitet. Es werden 102 g Oxydationsprodukt mit einem Uronsäureanhydridgehalt von 49.2 % erhalten.

B. Säurehydrolyse von 6-Carboxylstärke und Gewinnung von kristallisierenden d-Glukuron

1. 20 g oxydierte Stärke mit einem Uronsäureanhydridgehalt von 53.0 % werden in 200 ccm n/2-Salzsäure suspendiert und unter Druck bei 155°C im Autoklaven behandelt (10 Minuten steigend; 15 Minuten bei 155°C ; 15 Minuten fallend). Das dunkelbraun gefärbte, teilweise verkohlte Hydrolysat wird noch heiß unter Nachwaschen mit Wasser filtriert, zur Reinigung nacheinander einmal mit 75 ccm und zweimal mit je 50 ccm n-Butanol ausgeschüttelt, anschließend 15 Minuten lang im siedenden Wasserbad mit Carboraffin behandelt, erneut filtriert und bei 50°C im Vakuum zu einem dünnflüssigen Sirup eingedampft. Der nur noch schwach gelb gefärbte Sirup wird mit der doppelten Menge Eisessig versetzt und weiter im Vakuum bei 50°C bis zur beginnenden Trübung eingengt. Nach dem Animpfen mit reinem d-Glukuron, Durchkristallisieren über Nacht bei $+5^\circ\text{C}$ und Auswaschen der Kristalle mit Methanol und Äther werden 3.9 g reines kristallisiertes d-Glukuron erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 26 %, bezogen auf Stärke. Die Impfmenge wird vorteilhaft reichlich bemessen, um gut ausgebildete Kristalle zu erzielen, da diese sich besser abtrennen lassen. Das auf diese Weise erhaltene Glukuron weist bereits eine hohe Reinheit auf:

Bruttoformel	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	Gef.	C 40.97	H 4.52
Mol.-Gew.	176.12	Ber.	C 40.90	H 4.58
Schmp. (Korr.)			173–175° C	
Misch-Schmp. mit reinem Glukuron			175° C	
$[\alpha]_D^{20} =$			$+18.0^\circ\text{C}$ (2 dm; $c = 1.0$; Wasser)	
Naphthoresorcinprobe (21)			Eine 1%ige Lösung zeigte im Vergleich zu reinem d-Glukuron die gleiche Farbintensität.	

2. 20 g oxydierte Stärke mit einem Uronsäureanhydridgehalt von 51.3 % werden in 200 ccm n/2-Salzsäure suspendiert und unter Druck bei 150°C im Autoklaven behandelt (10 Minuten steigend; 40 Minuten bei 150°C ; 15 Minuten fallend). Nach der wie unter 1. erfolgten Aufarbeitung werden aus Eisessig nach dem Animpfen 3.0 g reines, kristallisiertes d-Glukuron erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 20 %, bezogen auf Stärke.

Zusammenfassung

Es wird über ein einfaches zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Glukuronsäure-Lacton berichtet, das es ermöglicht, polymere Kohlenhydrate, deren glykosidische OH-Gruppen von Natur aus durch Acetalbildung zwischen benachbarten d-Glukosemolekülen geschützt sind, zu Polyuroniden zu oxydieren und aus dem Hydrolysat d-Glukuron in kristallisierter Form zu gewinnen.

Als geeignetes Ausgangsmaterial für das Verfahren hat sich handelsübliche Quellstärke erwiesen, die sich mit stickstoffdioxid- oder nitrithaltiger Salpetersäure bei $0-5^\circ\text{C}$ zu einer 6-Carboxylstärke mit einem Uronsäureanhydridgehalt von 50–55 % oxydieren läßt.

Aus 6-Carboxylstärke kann nach Hydrolyse mit n/2-Salzsäure bei 155° C unter Druck in 26%iger Ausbeute (bezogen auf die eingesetzte Stärkemenge) reines kristallisiertes d-Glukuron gewonnen werden.

Das Verfahren läßt sich auch auf handelsübliche native Stärken sowie auf andere Polysaccharide, beispielsweise Zellulose, anwenden, deren glykosidische OH-Gruppen durch Acetalbildung von Natur aus geschützt sind.

Summary

A simple two-stage process for the production of glucuronolactone is described, whereby polymer carbohydrates, the glycosidic OH groups of which are naturally protected by the formation of acetal between adjacent d-glucose molecules, can be oxidized to polyuronides and crystallized d-glucurone won from the hydrolyzate.

A suitable material for the process proved to be ordinary roll-dried cold water starch, which can be oxidized with nitrogen dioxide or nitrite containing nitric acid at 0–5° C to a 6-carboxyl starch with a uronic acid anhydride content of 50–55 %.

From 6-carboxyl starch, after hydrolysis with n/2 hydrochloric acid at 155° C under pressure, pure crystallized d-glucurone can be won in 26 % yield (corresponding to the amount of starch used).

The process can be applied to untreated commercial starch and to other polysaccharides, for instance cellulose, the glycosidic OH groups of which are naturally protected by the formation of acetal.

Literaturnachweis

- (1) Artz, N. E., Die Stärke 3 (1951), 49.
- (2) Schmiedberg, O. u. Meyer, H., Z. physiol. Ch. 3 (1879), 422.

- (3) Quick, A. J., J. biol. Chem. 74 (1927), 331.
- Goebel, W. F., J. biol. Chem. 100 (1933), 573.
- Ehrlich, F. u. Rehorst, K., Ber. 58 (1925), 1989 u. Ber. 62 (1929), 628.
- (4) Weinmann, F., Ber. 62 (1929), 1637.
- (5) Zervas, L. u. Sessler, P., Ber. 66 (1933), 1326.
- (6) Stacey, M., J. Chem. Soc. (1939) 1529.
- (7) Maurer, K. u. Drefahl, G., Ber. dtsh. chem. Ges. 75 (1942), 1489 u. 80 (1947), 94.
- Yackel, E. C. u. Kenyon, W. O., J. amer. chem. Soc. 64 (1942), 121.
- Unruh, C. C. u. Kenyon, W. O., J. amer. chem. Soc. 64 (1942), 127.
- Kerr, R. W., J. amer. chem. Soc. 72 (1950), 816.
- (8) Helv. Chim. Acta 32 (1949), 2165 u. 33 (1950), 337.
- (9) Heyns, K., Liebigs Ann. Chem. 558 (1947), 177
- Heyns, K. u. Stöckel, O., 558 (1947), 192 und Heyns, K. u. Koch, W., Ber. 86 (1953), 110.
- (10) J. amer. chem. Soc. 73 (1951), 2424.
- (11) Bisher unveröffentlicht.
- (12) Deutsch. Bundespatent 849 692 v. 21. 6. 1951 u. Ber. 86 (1953) 646.
- (13) Biochem. Z. 28 (1910), 356.
- (14) Pigman, W. W., Browning, B. L., Mc. Pherson, W. H., Calkins, C. R. u. Leaf jr., R. L., J. amer. chem. Soc. 71 (1949), 2220.
- (15) Onderzoekingen over Pektinstoffen en hare enzymatische Outleding, Dissert. Delft 1928.
- (16) Makromol. Chem. 2 (1948), 289.
- (17) Ber. dtsh. chem. Ges. 26 (1893), 2407.
- (18) Ehrlich, F. u. Guttman, R., Ber. dtsh. chem. Ges. 66 (1933), 226.
- (19) Haworth, W. N., Hirst, E. L. u. Isherwood, F. A., J. Chem. Soc. 139 (1937), 794.
- (20) Biochem. Z. 259 (1933), 100.
- (21) Quantitative kolorimetrische Methode mit Hilfe der Tollens'schen Naphthoresorcin-Reaktion.
- (22) Marsh, C. A., J. Chem. Soc. (1952), 1578.

Die Messung des Weißgehalts der Stärke mit dem Leukometer¹

Von Dr. Hans Wegner

Forschungsinstitut für Stärkefabrikation, Berlin

Mit 6 Textabbildungen und 7 Tabellen

1. Qualität und Farbe von Stärke

Bei der Untersuchung und Bewertung der verschiedenen Stärkearten des Handels spielt bekanntlich die Beurteilung der Farbe, oder genauer gesagt des Weißgehalts (WG), eine besondere Rolle, da der WG eines der besten Kriterien für die Reinheit einer Stärke ist. Das gilt vornehmlich für die Kartoffelstärke, so daß in den von der früheren „Hauptvereinigung der deutschen Kartoffelwirtschaft“ im Jahre 1935 herausgegebenen „Geschäftsbedingungen“ für die verschiedenen Qualitäten die folgenden Anforderungen hinsichtlich Farbe und Glanz gestellt wurden:

- „Hochfein“: rein weiß, auch in der Durchsicht; stark kristallinisch glänzend
- „Superior“: rein weiß, hochglänzend
- „Prima“: weiß, glänzend.

Nach den derzeit geltenden Gütevorschriften der VELF aus dem Jahre 1948 (1) wird Kartoffelstärke nur in einer Qualität hergestellt, die eine rein weiße Farbe aufweisen

soll. Die Einteilung in „Hochfein“ usw. ist dadurch jedoch, wie die praktische Erfahrung gezeigt hat, nicht entbehrlich geworden.

Für die Beurteilung der Farbe von Kartoffelmehlen war man bisher auf den subjektiven Vergleich mit sogenannten „Standardmustern“ angewiesen, die zu Beginn jeder Kampagne aus den besten Mehlen der leistungsfähigsten Betriebe ausgewählt wurden. Zur Feststellung der Farbe legt man die zu begutachtende Probe neben eine Probe des Standardmehles unter eine dünne, möglichst farblose Glasplatte und vergleicht die Proben bei einwandfreiem Tageslicht. Eine Abwandlung dieser Methode ist der sogenannte „stab test“, der in Amerika vielfach benutzt wird (2). Diese subjektiven Prüfungsmethoden erfordern große Übung und Erfahrung und sind mit vielen Fehlermöglichkeiten behaftet; ganz abgesehen davon, daß die verschiedenen gutachtlich tätigen Stellen nicht immer über die gleichen Standardmehle verfügen. – Alle diese Schwierigkeiten, die sich bei der subjektiven Bewertung der Farbe ergeben, legen es nahe, den WG auf lichtelektrischem Wege mit Hilfe von Photozellen zu messen.

¹ Überarbeitete Fassung eines Vortrages, gehalten auf der Stärketagung 1953 in Detmold am 21. 4. 1953.