

Из кафедры биохимии. Зав. проф. Ф. Я Беренштейн.

К ВОПРОСУ О РЕАКЦИИ МЕЖДУ САХАРАМИ И ВОЛЬФРАМОВОКИСЛЫМ НАТРИЕМ.

Ф. Я. Беренштейн.

В настоящее время благодаря исследованиям Haworth'a, Sponser'a и Dor'a, Briedl'я и мн. др. с несомненностью установлено что сахара, находящиеся в растворе, могут иметь не только открытое строение, но находятся там в виде циклических соединений. Так Haworth считает, что все моносахариды являются полигидроксильными производными фурана или пирана

Однако до сих пор в литературе не описано какой либо простой реакции, наглядно доказывающей циклическое строение сахаров.

Исходя из этого, нами было предпринято соответствующее исследование.

В качестве реактива мы избрали вольфрамовокислый натрий, исходя из следующих теоретических соображений:

1) Уже давно известно, что вольфрамовокислый натрий в присутствии фосфорной кислоты дает очень чувствительную реакцию с адреналином—аминоэтанолпирокатехином (реакция Фолина).

2) Бессонов рекомендовал для обнаружения витамина „С“ реактив, содержащий в своем составе вольфрамовокислый натрий; исследования же Мишеля, опубликованные в 1933 году, показали, что витамин „С“ является циклическим соединением с несколькими гидроксильными группами (аскарбиновая кислота).

3) Безекен установил, что некоторые циклические соединения (пирокатехин и пирогаллол) могут повышать электропроводность растворов борной кислоты, аналогично тому, как это производит глюкоза.

Следовательно, если пирокатехин и его производные способны вступать в реакцию с вольфрамовокислым натрием, то надо ожидать, что и сахара дадут аналогичную реакцию,

Действительно, проведя ряд исследований по данному вопросу, мы разработали ряд реакций, при помощи которых можно доказать циклическое строение сахаров. Здесь мы приведем разработанные нами реакции:

1) В пробирку берут 3 к. с. раствора исследуемого сахара, добавляют туда 1 к. с. 10 проц. раствора вольфрамвокислого натрия и 1 к. с. концентрированной серной кислоты (при добавлении серной кислоты выпадает осадок), затем кипятят. В случае положительной реакции, осадок окрашивается в синий цвет. При последующем добавлении 2) процентной щелочи до растворения осадка вся жидкость приобретает синюю окраску.

2) Вторая модификация отличается от первой тем, что вместо серной кислоты берется концентрированная соляная кислота.

3) В пробирку берут 3 к. с. раствора исследуемого сахара, добавляют 1 к. с. 10 процентного вольфрамвокислого натрия и 1 к. с. 80 процентной уксусной кислоты при этом никакого осадка не образуется, так как небольшой осадок, возникающий при взаимодействии вольфрамвокислого натрия с уксусной кислотой растворяется в присутствии сахаров¹⁾ Жидкость при кипячении приобретает слабо-синюю окраску, которая при последующем стоянии постепенно усиливается, переходя в интенсивно синий цвет. Усиление окраски наблюдается в течении приблизительно 6-ти часов.

Мы также пробовали подкислять жидкость в пробирке азотной и фосфорной кислотой, но при применении указанных кислот реакция была отрицательной.

Установив, что некоторые сахара дают вышеприведенные реакции, мы задались целью проверить действительно ли реакция зависит, как мы предполагали, от циклического строения сахаров, а не от наличия в их молекуле альдегидной, кетонной или спиртовых групп, а также дают ли все сахара указанные реакции или при помощи их можно установить определенные отличия между отдельными сахарами. Для этого мы проделали вышеприведенные реакции со многими сахарами и целым рядом соединений открытой и циклической структуры. Для производства реакций исследуемые вещества брались в 5 процентном растворе. Результаты наших исследований мы приводим в таблице, где отрицательную реакцию обозначаем знаком минус, слабо-положительную через один плюс, реакцию средней интенсивности через два плюса, а очень сильную через три плюса.

¹⁾ Указанный осадок, как показали наши исследования, растворяется также при наличии в растворе многоатомных спиртов, фенола диоксибензолов, но не растворяется в этиловом и метиловом спирте.

Таблица № 1.

Состав употребленных реактивов Наименование исследуемых веществ	Вольфрам- вокислый натрий + серная кислота	Вольфрам- вокислый натрий + соляная кислота	Вольфрам- вокислый натрий + уксусная кислота
Глюкоза	+ + +	+	+
Галактоза	+ + +	+	+
Фруктоза	+ + +	+ + +	+ +
Арабиноза	+ +	—	+ +
Сахароза	+ + +	+ + +	+ + +
Мальтоза	+ +	+	+
Лактоза	+ + +	+	+ + +
Этиловый спирт ¹⁾	—	—	—
Метиловый спирт ¹⁾	—	—	—
Глицерин ¹⁾	—	—	— ³⁾
Минит	—	—	—
Формалин ¹⁾	—	—	— ³⁾
Уксусный альдегид ¹⁾	—	—	—
Ацетон ¹⁾	—	—	—
Фенол	—	—	—
Резорцин	+ + +	+	Жидкость обращена в слабо-оранже- вый цвет
Гидрохинон	+ + +	+ + +	Жидкость окрашивается в красный цвет
Адреналин ²⁾	+ + +	+ +	
Пирогаллол	Осадок	красного цвета	
Сульфосалициловая кислота	—	—	

На основании материала, приведенного в таблице № 1, можно сделать следующие заключения:

1). Разработанную нами реакцию дают все исследованные сахара, а также 2-х атомные фенолы (гидрохинон, резорцин и производное пирокатехина—адреналин); одноатомные и многоатомные спирты жирного ряда альдегиды, кетоны (ацетон), уксусная кислота и сульфосалициловая кислота не вступают во взаимодействие с вольфрамвокислым натрием; пирогаллол, хотя и дает

1) Указанное вещество употреблялось для реакции как в 5% растворе, так и в неразведенном виде.

2) Адреналин употреблялся в разведении 1:1000.

3) При употреблении неразведенного глицерина и формалина получается слабо-положительная реакция.

при взаимодействии с вольфрамвокислым натрием в кислой среде цветную реакцию, но она по своему характеру отличается от вышеописанных нами реакций, характерных для сахаров.

2) Исходя из изложенного, надо считать, что предложенная нами реакция доказывает циклическое строение сахаров.

3) Рекомендуемые нами реакции обладают неодинаковой чувствительностью, как по отношению к отдельным сахарам так и по отношению к отдельным представителям 2-х атомных фенолов.

Исходя из того, что отдельные исследованные нами вещества обладают неодинаковой чувствительностью по отношению рекомендуемых нами реакций, у нас возникло предположение — нельзя ли путем установления минимальной концентрации вещества, необходимого для получения положительной реакции создать себе более ясное представление о связи между структурой сахаров и двухатомных фенолов.

Для этого нами были проделаны реакции в первых двух модификациях, то есть при подкислении серной или соляной кислотой с теми веществами, которые дали нам положительные качественные реакции, беря эти вещества в различных концентрациях.

Результаты наших исследований в данном направлении приводим в таблице № 2.

Т а б л и ц а № 2

Наименование исследуемого вещества	Состав употребленных реактивов	
	Минимальная концентрация вещества проц., дающая положительную реакцию	Вольфрамвокислый натрий + серная кислота
Глюкоза	2,5 проц.	5,0 проц
Манноза	2,0 .	5,0 .
Фруктоза	0,1 .	0,5 .
Арабиноза	5,0 .	8,0 .
Ксилоза	1,0 .	4,0 .
Сахароза	0,1 .	0,5 .
Мальтоза	3,0 .	5,0 .
Лактоза	2,5 .	5,0 .
Резорцин	2,0 .	4,0 .
Гидрохинон	0,3 .	1,0 .
Адреналин	0,04 .	0,1 .

На основании данных, приведенных в таблице № 2, мы можем сделать следующие заключения.

1) Реакция с серной кислотой значительно более чувствительна, чем реакция с соляной кислотой

2) Наибольшей чувствительностью к данной реакции обладают производные пирокатехина—адреналин и гидрохинон, а из сахаров—фруктоза и сахароза; что касается резорцина и остальных исследованных нами сахаров то они значительно менее чувствительны к рекомендуемым нами реакциям.

3) Данные реакции могут быть использованы для отличия фруктозы и сахарозы от других сахаров, при условии, если брать для исследования растворы малой концентрации (0,5—1 проц.)

4) На основании количественной характеристики приведенной реакции, мы должны придти к заключению, что расположение гидроксильных групп, находящихся в одной плоскости, у фруктозы аналогичны тому, которое наблюдается у гидрохинона или пирокатехина (орто—или пара—положение), а у остальных исследованных нами сахаров такое же, как у резорцина (мета-положение)

Таким образом, данные наших настоящих исследований подтверждают предположение, высказанное нами в наших предыдущих работах, когда мы изучали вопрос о взаимодействии борной кислоты с сахарами, о том, что расположение гидроксильных групп в фруктозе отличается от расположения указанных групп в других сахарах.

На основании приведенных в работе исследований мы можем сделать следующие выводы.

В ы в о д ы.

1. Вольфрамвокислый натрий в присутствии серной, соляной или уксусной кислоты дает с сахарами цветную реакцию.

2. Реакция между вольфрамвокислым натрием и сахарами зависит от циклического строения сахаров.

Л и т е р а т у р а.

- 1) Гэворт. —Строение углеводов. Снабтехиздат 1934 г.
- 2) Sponsler
и Dove. —Colloid Symposium Monograph New-York
1926 г. цит. по Садикову. Курс биологической химии. 1935 г.
- 3) Bridel —Bull Soc. Chim biol т. 13. 1931 г.
- 4) Folip,
Саннон и Deuis.—Young of biolog. Chemie т. 13.
- 5) Бессонов—Витамины. Ленинград 1931 г.

6) Безекеи. — Цит по Голлеману. Курс органической химии 1933 г.

7) Беренштейн.—Віснiмische Zs Bd 215 1929 г. Укр. химич. журн. 1929 г.

8) Беренштейн.—
и Айзенберг. —Укр. химический журн. 1933 г. № 4.

Prof. F. Berenstein.

**Eine Reaction zwischen Zuckern (Kohlenhydraten) und
Wolfrmsauren Natrium**

(Biochemisches Laboratorium)

Es wird eine neue Reaction in 3 verschiedenen Modifikationen zur Feststellung verschiedener Zucker vorgeschlagen. Diese Reaction ist positiv auch mit Resorcin, Hydrochynon und Adrenalin. Negativ ist sie mit den Spiritosen der Fetten Reihe Adahydroh und Aceton, Phenol und Sulfo-salicylsäure. Daraus folgt, dass diese Reaction sich auf die Cyclische Struktur Zucker basiert.
