



Title	ÜBER DIE BESTANDTEILE VON FUCUS EVANESCENS
Author(s)	TAKAHASHI, Eiji
Citation	The journal of the College of Agriculture, Tohoku Imperial University, Sapporo, Japan, 6(5), 109-116
Issue Date	1914-12-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/12525
Type	departmental bulletin paper
File Information	6(5)_p109-116.pdf



ÜBER DIE BESTANDTEILE VON FUCUS EVANESCENS

von

Eiji Takahashi, *Nōgakushi*

Über die chemische Beschaffenheit der Fucus Arten liegen bis jetzt nur einige Untersuchungen vor. Günther und Tollens¹⁾ isolierten zuerst Fucose aus „*Fucus Arten*“, deren Spezies aber nicht angegeben sind. Widtsøe und Tollens²⁾ stellten aus *Fucus serratus* ebenfalls Fucose her, die mit derjenigen identisch ist, die sie im Tragantgummi vorfanden. Keine Forschungen beschäftigen sich mit den in Japan wachsenden Arten.

Im Folgenden veröffentliche ich meine Untersuchungsergebnisse über die Bestandteile von *Fucus evanescens*, welche Tangart in grossen Mengen an der nordöstlichen Küste von Hokkaido: in Kushiro, Nemuro, Kitami und in den Kurilen wächst. Keine Verwertung dieser Art Tang ist bis jetzt in unserem Lande angestrebt worden, obgleich in Europa einige dieser Arten als Düngemittel, Viehfutter und dann besonders auch als Material zur Essigsäuregärung benützt werden. Daher wird es nicht bedeutungslos sein, auch den vorgenannten Seetang in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

Qualitativer Nachweis.

Um einen allgemeinen Begriff zu erhalten, wurde der qualitative Nachweis zuerst durchgeführt.

Abwesenheit von Galaktan wurde durch Oxydation der fettbefreiten

1) Lieb. Ann. **271** (1892) pp. 81–92.

2) Ber. D. chem. Ges. **33** (1900) pp. 132–143.

[Jour. of the College of Agr., Tohoku Imp. Univ., Sapporo, Vol. VI, Pt. 5. December, 1914.]

Substanz mit Salpetersäure von 1,15 spezifischem Gewicht auf gewöhnliche Weise festgestellt.

Etwa 5 gr der Probe wurden mit Aether von Fett und Farbstoffen befreit, mit absolutem Alkohol 30 Minuten lang im Wasserbade gekocht und dann filtriert. Sobald das Filtrat erkaltet war, traten weisse, wolkenartige Krystalle auf, welche nach 24 Stunden abfiltriert und mit Aether ausgewaschen wurden. Der Rückstand bestand aus feinen, seidenglänzenden Nadeln, zeigte sehr süßen Geschmack, schmolz bei 164–165°C und drehte als Lösung die Polarisationssebene nach rechts um. Durch diese Daten ist die Anwesenheit von Mannit deutlich nachgewiesen.

Eine kleine Menge der Substanz wurde in einem Probierrohr zusammen mit verdünnter Salzsäure etwa 10 Minuten lang erhitzt und dann filtriert. Das Filtrat ergab beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure die charakteristischen Reaktionen der Pentose. Die beim Destillieren der Substanz mit Salzsäure von 1,06 spec. Gewicht erhaltene Flüssigkeit zeigte mit Essigsäure-Anilin die charakteristische Farbenreaktion von Furfurol. Das Destillat wurde zunächst mit Hilfe der Spektralreaktion von Oshima und Tollens¹⁾ auf die Gegenwart von Methylfurfurol geprüft. Etwa 10 cc des Destillats wurden unter Zusatz von wenig Phloroglucin und dem gleichen Volumen konz. Salzsäure nach 5 Minuten Stehens filtriert. Das klare, gelbrötliche Filtrat zeigte deutlich das charakteristische Absorptionsspektrum von Methylfurfurol. Beide, Pentosan und Methylpentosan, sind in der Substanz vorhanden.

Quantitative Bestimmung.

In der allgemeinen Analyse wurde folgende Zusammensetzung erhalten:

	In 100 Teilen	In 100 Teilen
	lufttrockner Substanz:	wasserfreier Substanz:
Wasser	3,90	—
Asche	23,30	24,24

1) Ber. D. chem. Ges. **33** (1900) p. 143.

Protein	12,30	12,88
Fett	2,63	2,74
Roh-Faser	4,71	4,90
Stickstoffreier Extraktstoff	53,09	55,24
<hr/>		
Gesamtstickstoff	1,93	2,06
Nicht-Eiweisstickstoff	0,41	0,43
<hr/>		
Mannit	3,80	3,95
Zellulose	2,76	2,88
Galaktan	Kein	Kein
Pentosan	4,20	4,39
Methylpentosan	4,93	5,13

Das Königsche Verfahren¹⁾ wurde zur Bestimmung der Zellulose angewandt. Demgemäss wurde die Substanz zuerst mit schwefelsäurehaltigem Glycerin, darauf mit Wasserstoffsperoxyd, sowie mit Ammoniak behandelt. Pentosan und Methylpentosan wurden nach der Methode von Ellet und Tollens²⁾ bestimmt. Die Substanz wurde mit Salzsäure von 1,06 spec. Gewicht versetzt, bis das Destillat keine charakteristischen Reaktionen von Furfurol und Methylfurfurol mehr gab. Sodann wurde Salzsäurelösung von Phloroglucin dem Destillat zugesetzt, um alles Furfurol und Methylfurfurol als Phloroglucid auszufällen. Am folgenden Tag wurde das Gemisch von Phlorogluciden filtriert, ausgetrocknet und gewogen. Darauf wurde das Methylfurfurol-Phloroglucid vom Furfurol-Phloroglucid getrennt durch Extrahieren des Niederschlags mit 95 % igem Alkohol bei ca 60°C. Für die Berechnung der Pentosanmenge aus der Menge Furfurol-Phloroglucid und der Methylpentosanmenge aus der Menge Methylfurfurol-Phloroglucid wurden die Kröberschen bezw. Ellet und Tollenschen Formeln angewandt.

Mannit wurde nach der folgenden Weise bestimmt: 5 gr der fettfreien Substanz wurden 30 Minuten lang in der Flasche mit 100 cc absolutem

1) Zs. Unters. Nahrungsmittel. Berlin, **12** (1906) pp. 386-395.

2) Ber. D. chem. Ges. **38** (1906) pp. 492-499.

Alkohol ausgekocht, filtriert und wieder mit 100 cc Alkohol versetzt und erhitzt. Die Filtrate wurden gemischt, zur Trockne verdampft und in wenig Wasser gelöst, worauf verschiedene Farbstoffe durch Filtrieren entfernt wurden. Nach der Entfernung von allem Farbstoff durch mehrmalige Behandlung nach der obigen Weise wurde der Rückstand ausgetrocknet und gewogen, hierauf die Menge Asche daraus reduziert.

Wie man oben ersehen kann, ist im Vergleich mit andern Seetangarten die Menge an Methylpentosan sehr gross. Zum Vergleiche seien hier auch die Analysen von *Laminaria japonica*, *Kjellmanniella gyrata*, Nori und *Fucus sp.* beigegeben.

	Pentosan	Methylpentosan	Autor
<i>Laminaria japonica</i>	6,42	1,88	Suzuki ¹⁾
<i>Kjellmanniella gyrata</i>	6,19	2,19	„ ¹⁾
Nori (<i>Pophyra laciniata</i>)	2,59	1,22	Ellet u. Tollens ²⁾
<i>Fucus sp.</i>	6,33	3,46	„ ²⁾
<i>Fucus evanescens</i>	4,37	5,13	Takahashi

Die Produkte der Hydrolyse.

1) DIE METHODE DER HYDROLYSE.

200 gr des lufttrockenen Seetanges wurden zunächst von mechanischen Verunreinigungen möglichst befreit und darauf mit 2 Liter 4% iger Salzsäure übergossen. Nach 2 Tagen wurde die Flüssigkeit abgossen und der Seetang so lange mit Wasser gewaschen, bis die abfließende Flüssigkeit frei von Salzsäure war. Der so gereinigte Seetang wurde sodann mit 4% iger Schwefelsäure 12 Stunden lang in einem Porzellantopf im Wasserbade erhitzt. Der Seetang war nun weich und zeigte den charakteristischen Geruch von Furfurol. Die ganze Masse wurde darauf abgepresst, die so erhaltene hellgelbe Flüssigkeit auf dem Wasserbade etwas erhitzt, mit gefällttem kohlensaurem Kalk neutralisiert und der gebildete Gyps abfiltriert. Dann wurde

1) Trans. Sapporo Nat. Hist. Soc. **1** (1906) p. 122.

2) Ber. D. chem. Ges. **38** (1905) p. 498.

die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis auf ca 200 cc eingeengt. Diese Flüssigkeit wurde mit 500 cc 85 % igem Alkohol versetzt, wodurch gummiartige Massen abgeschieden wurden. Nach 24 Stunden wurde die gelblich gefärbte obere Flüssigkeit dekantiert, im Vacuum auf 100 cc eingedampft und der Rückstand wieder mit 500 cc 95 % igem Alkohol vermischt. Eine grosse Menge von braunem Niederschlag trat auf, der nach 12 Stunden langem Stehen abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde nun auf 30 cc eingeengt und mit 200 cc absolutem Alkohol behandelt. Diesmal schied sich nur wenig Gummi aus, darauf wurde die Flüssigkeit abfiltriert. Das Filtrat wurde sodann weiter bis auf 20 cc eingeengt. Der resultierende Syrup war vollständig klar, schwachrot und besass einen salzig-süssen Geschmack,

2) QUALITATIVER NACHWEIS DES SYRUPS.

Der Syrup zeigte die folgenden Reaktionen :

- a) Er reduzierte die Fehlingsche Lösung sehr stark.
- b) Er drehte die Polarisationssebene nach links hin.
- c) Er gab mit Phloroglucin und Salzsäure die charakteristische Farbenreaktion und das Absorptions-Spektrum von Pentose.
- d) Ein Teil des Syrups wurde mit Salzsäure von 1,06 spec. Gewicht destilliert. Das Destillat zeigte mit Phloroglucin und konz. Salzsäure sehr stark die charakteristische Spektralreaktion von Methylfurfurol.
- e) Bei der Oxydation mit Salpetersäure von 1,15 spec. Gewicht trat weder Schleimsäure noch Zuckersäure auf.
- f) Es ergab sich keine Ketose-Reaktion mit Resorcin und Salzsäure.
- g) Er produzierte nicht die charakteristischen Krystalle von Cadmiumbromoxylonat beim Bertrandschen Nachweis ¹⁾.
- h) Kleine Portionen des Syrups wurden auf einem mikroskopischen Objektträger je mit Xylose, Arabinose, Galaktose, Mannose, Glucose und Fucose geimpft. Nach 2 tägigem Stehen sahen die Präparate, mit Ausnahme des mit Fucose geimpften, unverändert aus, im letztern war eine reichliche Ausschei-

1) Bull. Soc. chim. (3) T. 5, p. 546, 554.

dung von Krystallen zu erkennen. Aus den obigen Reaktionen erfolgt, dass der Syrup keine Glucose, Fructose und Galaktose enthielt; dass dagegen das Vorhandensein von Fucose sehr wahrscheinlich ist.

i) Um die Anwesenheit von Fucose ferner zu erweisen, wurde die Hydrazon-Prüfung angewandt. 5 gr des Syrups wurden mit 3 gr Wasser und 3 gr Phenylhydrazin vermischt. Nach 10 Minuten zeigten sich die ersten Krystalle; nach 30 Minuten war das Gemisch fest. Der Niederschlag wurde abgezogen, mit einer geringen Menge von 75% igem Alkohol ausgewaschen und aus heissem 95% igem Alkohol umkrystallisiert. Das erhaltene Hydrazon zeigte den Schmelzpunkt bei 172–173°C, während das Fucose-Hydrazon nach der Angabe von Günther und Tollens¹⁾ bei 170–172°C schmilzt. Dadurch erscheint die Gegenwart von Fucose in dem Syrup höchst wahrscheinlich.

3) ISOLIERUNG VON FUCOSE.

Um eine grössere Quantität des Hydrazons zu gewinnen, wurden 2 Kilo des gereinigten Seetanges mit 5 Liter 4% iger Schwefelsäure nach der oben beschriebenen Weise hydrolysiert und dabei ca 80 cc gereinigten Syrups erhalten.

Nach 2 Wochen wog der Syrup 60 gr. Er wurde nun mit 30 gr Wasser und 30 gr reinem Phenylhydrazin gemischt. Die Flüssigkeit wurde rasch trübe und erstarrte nach Verlauf von 2 Stunden zu einer hellbraun gefärbten Masse. Das Hydrazon wurde mit Aether-Alkohol (3 : 1) zerrührt, abgesogen und mit Aether-Alkohol ausgewaschen, dann nochmals aus 95% igem Alkohol umkrystallisiert und im Vacuum getrocknet. Der Schmelzpunkt lag bei 171–172°C; das Gewicht betrug 25 gr. Das gereinigte Hydrazon wurde, wie gewöhnlich, mittelst Benzaldehyd zersetzt. Es wurde mit 20 gr Wasser, 38 gr Alkohol und 25 gr Benzaldehyd gemischt und das Gemisch eine Stunde im Wasserbade mit Rückflusskühler erhitzt. Das Hydrazon löste sich schnell beim Erwärmen; beim Abkühlen schieden sich nachher lange Nadeln von Benzaldehydphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 155–156°C aus, was die Zersetzung des ursprünglichen Hydrazons bewies. Das Filtrat von diesem

1) Lieb. Ann. **271** (1892) pp. 81–92.

Niederschlag wurde viermal mit Aether ausgeschüttelt und die wässrige Lösung mit Tierkohle gereinigt; sie wurde dadurch ganz farblos, zeigte einen süßlichen Geschmack und reduzierte Fehlingsche Lösung stark. Die Flüssigkeit wurde sodann zu Syrup eingedampft und über Schwefelsäure gesetzt.

Nach 3 Tagen war der Syrup zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrt, die 12,8 gr wog. Diese wurde mit 70% igem Alkohol gemischt und auf einen Tonteller gestrichen. Diesmal sah der Rückstand vollständig rein aus. Darauf wurde dieser in heissem Alkohol gelöst und der Krystallisation überlassen. Schöne weisse, mikroskopisch kleine Krystallnadeln (Gesamtwicht 5 gr) wurden erhalten. Die wurden 2 Wochen über Schwefelsäure getrocknet und im Halbschattenapparat von Schmidt und Haensch polarisiert.

1 gr Substanz wurde in 25 cc Wasser gelöst und in einem 100 mm Rohr polarisiert. Bedeutende Multirotation war vorhanden, nach 24 Stunden betrug die Drehung 8,54 Skalenteile nach links.

$$[\alpha] D = \frac{-8.54 \times 0.346 \times 25}{1 \times 1} = -73.87^\circ$$

Die spec. Drehung der Fucose ist nach Widtsoe und Tollens¹⁾ fast -74° , der Zucker des Versuches ist folglich nichts anderes als Fucose.

4) NACHWEIS VON ARABINOSE.

Nach der Entfernung der Fucose aus dem Syrup wurde die Mutterlauge auf dem Wasserbade langsam verdampft, bis Alkohol und Aether entfernt waren. Die Lösung wurde mit Wasser vermischt, mit Aether mehrmals ausgeschüttelt, wodurch überschüssiges Phenylhydrazin fast ausgeschlossen war. Die wässrige Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zu einer dicken, syrupartigen Masse eingeeengt, welche bei Zusatz von Wasser einen Niederschlag verursachte. Der wurde abgesogen, mit Aether gewaschen und aus 85% igem Alkohol in mikroskopische Nadeln umkrystallisiert. Diese waren blassgelblich gefärbt und schmolzen bei $151-154^\circ\text{C}$. 1,7 gr des Niederschlags wurden mit 1 gr Wasser, 3 gr Alkohol und 1,5 gr Benzaldehyd gemischt und nach der

1) Ber. D. chem. Ges. **33** (1900) p. 141.

oben beschriebenen Weise zersetzt. Die Zersetzung gelang gut. Die von Benzaldehydphenylhydrazon abfiltrierte Lösung wurde dreimal mit Aether ausgeschüttelt und nach Reinigung mit Blutkohle sorgfältig zu Syrup eingedampft.

Um Sicherheit zu haben, dass der resultierende Syrup Pentose enthielt, wurde ein Tropfen desselben der Pentose-Probe mit Phloroglucin und Salzsäure unterworfen, wobei durch die charakteristische Farbenreaktion und die Absorptionsstreifen im Spektrum das Vorhandensein von Pentose-Gruppen nachgewiesen wurde. Sodann wurden zwei Tropfen des Syrups auf einen mikroskopischen Objektträger je mit einem Kryställchen von Xylose und Arabinose geimpft. Nach 3 Tagen war der mit Xylose geimpfte Tropfen noch unverändert, der mit Arabinose behandelte dagegen enthielt eine reichliche Ausscheidung von nadelförmigen Krystallen, die jeden Tag ausgedehnter wurde.

Aus diesem Versuche geht hervor, dass das Vorhandensein von Arabinose in dem Syrup wahrscheinlich ist, doch konnte ich weitere Versuche der zu geringen Menge Syrup wegen leider nicht vornehmen.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Fassen wir nun die Resultate der Untersuchungen zusammen, so ergeben sich folgende Grundtatsachen:

- 1) Da Pentose und Methylpentose in den Produkten der Hydrolyse von *Fucus evanescens* nachgewiesen wurden, ist die Anwesenheit von Pentosan und Methylpentosan deutlich.
- 2) Da eine ziemlich grosse Menge von Fucose aus dem Syrup isoliert wurde, besteht das Methylpentosan vorzüglich aus Fucosan.
- 3) Arabinose wurde auch nachgewiesen, was die Anwesenheit von Arabin wahrscheinlich macht.
- 4) Mannit ist vorhanden in dem Seetang, aber kein Galactan.

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. Dr. K. Oshima meinen besten Dank aussprechen für seine liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Untersuchungen.