

HYDROLIZA LUPANINY I JEJ WPŁYW NA ILOŚCIOWE OZNACZANIE ALKALOIDÓW ŁUBINOWYCH*

M. WIEWIÓROWSKI i W. MEISSNER

Wiewiórowski i Bratek (3) badając chromatograficznie skład alkaloidowy łubinu wąskolistnego, zauważyli w nim obok lupaniny i hydroksylupaniny jeszcze inne związki o charakterze alkaloidów, między innymi związek, który nazwali alkaloidem n_3 . W dalszych badaniach stwierdzili oni, że alkaloid n_3 tworzy się z lupaniny pod wpływem kwasu solnego (5).

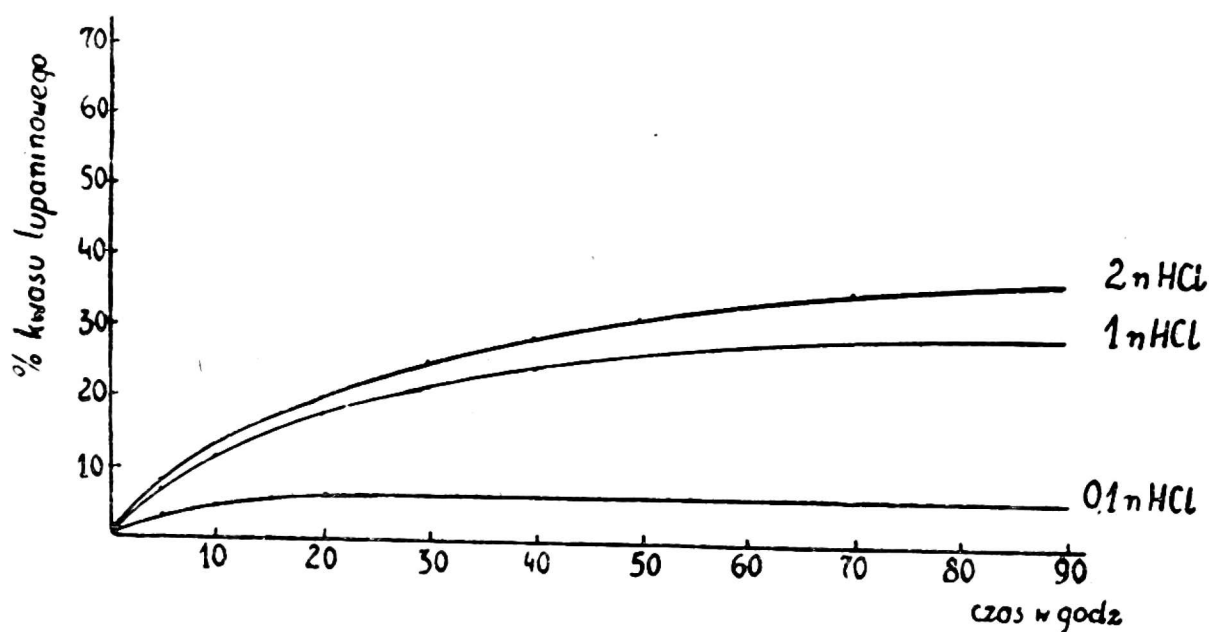
W trakcie naszych prac (4) nad izolacją i identyfikacją alkaloidu n_3 poczyniliśmy pewne spostrzeżenia, których znajomość jest bardzo ważna przy ilościowym oznaczaniu alkaloidów łubinowych.

Stwierdziliśmy mianowicie, że alkaloid n_3 jest dwuchlorowodorkiem kwasu lupaninowego, a dalej, że hydroliza lupaniny zachodzi nadzwyczaj łatwo w wodnych, kwaśnych roztworach i nie wymaga wcale takich brutalnych warunków, jakie podawał K. Winterfeld (1,2) (tj. stosowania ciśnienia i temperatury 150° przez 72 godz.). Hydroliza lupaniny do kwasu lupaninowego zachodzi w temperaturze pokojowej pod normalnym ciśnieniem już wobec 0,1 n kwasu solnego. Reakcja ta jednak nie przebiega do końca i ustala się równowaga między lupaniną a kwasem lupaninowym. Równowaga ta przechyla się w kierunku kwasu lupaninowego w miarę wzrostu stężenia jonów wodorowych. Szybkość tej reakcji wzrasta naturalnie w miarę wzrostu temperatury. Badania nad kinetyką tej reakcji prowadziliśmy w oparciu o pomiary skręcalności właściwej chlorowodorku lupaniny i dwuchlorowodorku kwasu lupaninowego oraz za pomocą chromatografii bibułowej.

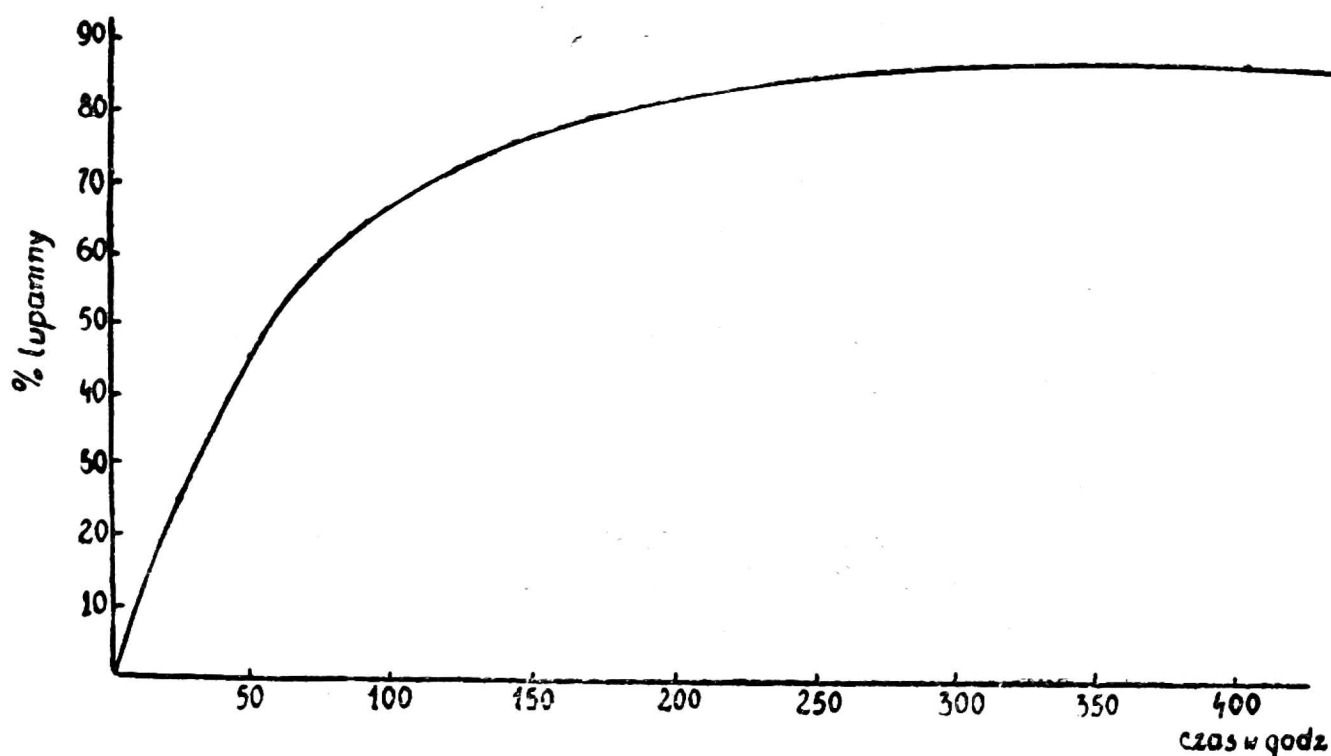
Wykres 1 obrazuje powstanie kwasu lupaninowego z lupaniny pod wpływem kwasu solnego o różnym stężeniu.

Przypuszczamy, że głównym powodem, dla którego rozerwanie układu laktamowego w lupaninie uważane było dotąd za trudne, był przede wszystkim łatwo zachodzący proces laktamizacji kwasu lupaninowego —

* Referat wygłosił W. Meissner. Praca opublikowana w Rocznikach Chemii (1959 r.).



Wykres 1. Hydroliza lupaniny w roztworach kwasu solnego



Wykres 2. Cyklizacja kwasu lupaninowego w wodzie

prowadzący do lupaniny. Przebieg laktamizacji kwasu lupaninowego w wodzie obrazuje krzywa na wykresie 2.

Proces powyższy był śledzony za pomocą wyznaczania skręcalności właściwej, zmiany pH roztworów oraz na drodze chromatograficznej.

Przedstawione fakty wykazują, że w wolnych roztworach mamy do czynienia z mieszaniną lupaniny i kwasu lupaninowego. Stan równowagi między tymi dwoma substancjami przechyla się w środowisku kwaśnym w kierunku kwasu lupaninowego, a w środowisku obojętnym i słabo alkalicznym w kierunku lupaniny.

Dwuchlorowodorek kwasu lupaninowego topi się z rozkładem w temperaturze 164° (uwodniony), 182° (bezwodny) $(\alpha)_D^{20} = -8,6^\circ$ (w wodzie), jest doskonale rozpuszczalny w wodzie, alkoholach: metylowym i etylowym. Nie rozpuszcza się w acetonie, eterze etylowym, chloroformie i węglowodorach. Silne zalkalizowanie ługiem potasowym lub sodowym dwuchlorowodoru lupaniny prowadzi do powstania soli potasowej wzgl. sodowej kwasu lupaninowego. Sole te w silnie alkalicznych roztworach są dość trwałe i nie ulegają laktamizacji. Sól amonowa natomiast w roztworach amoniaku cyklizuje się tworząc lupaninę. Sole: sodowe i potasowe kwasu lupaninowego rozpuszczają się doskonale w wodzie i alkoholach, nie są natomiast rozpuszczalne w eterze etylowym i węglowodorach. Tak więc łatwość hydrolizy lupaniny i nierozpuszczalność soli sodowej kwasu lupaninowego w rozpuszczalnikach takich jak eter etylowy i węglowodory, powoduje, że oczyszczanie surowych ekstraktów alkaloidowych za pomocą wytrąsania z kwasem solnym, a następnie alkalizowania i przejmowania z powrotem alkaloidów do fazy organicznej, prowadzi do „zgubienia” pewnej części lupaniny, a przez to do obniżenia wyniku analizy. Straty będą tym większe, im większe było stężenie jonów wodorowych w użytym kwasie, im wyższa była temperatura roztworów, im dłuższy był czas pozostawiania lupaniny w kwaśnym roztworze, a w końcu im silniej był zalkalizowany ekstrakt wodny.

Ponieważ wyeliminowanie kwasu w trakcie oczyszczania surowych ekstraktów alkaloidowych jest prawie niemożliwe, więc proponujemy:

1. stosować rozcieńczone roztwory słabych kwasów (np. octowego),
2. dążyć, aby czas pozostawiania lupaniny w kwaśnych roztworach był jak najkrótszy,
3. unikać odparowywania kwaśnych ekstraktów na ciepło.

Jeżeli jednak zdarzy się, że lupanina pozostawała w roztworze kwaśnym przez dłuższy czas (np. na noc), istnieje możliwość przekształcenia utworzonego kwasu lupaninowego z powrotem w lupaninę. Należy wtedy kwaśny ekstrakt zalkalizować amoniakiem, nadmiar amoniaku odpędzić przez odparowanie i słabo alkaliczny wodny roztwór pozostawić na ciepłej łaźni wodnej przez ok. 2 godziny. W tych warunkach zachodzi niemalże ilościowa laktamizacja kwasu lupaninowego.

W grupie alkaloidów łubinowych hydrolizie ulegają oprócz lupaniny także inne alkaloidy posiadające układ laktamowy, jak na przykład oksosparteina, afylina, hydroksylupanina itp. Wstępne badania wykazały, że łatwość hydrolizy u tych alkaloidów jest różna, a także różna jest zdolność do laktamizacji powstałych w jej efekcie iminokwasów. Badania, które sprecyzują warunki hydrolizy i laktamizacji innych alkaloidów łubinowych są w toku.

LITERATURA

1. Hoffmann E., Holschneider F. W., Winterfeld K. — Archiv. Pharm. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 275, 66 (1937).
2. Clemo G. R., Raper R., Seaton J. C. — J. Chem. Soc. (London) 3390, 1956.
3. Wiewiórowski M., Bratek M. D. — Acta Soc. Bot. Polon. 26, 129 (1957).
4. Suszko J., Wiewiórowski M., Meissner W. — Roczn. Chem. 33, 1015 (1959).
5. Wiewiórowski M., Bratek M. D. — Abhandlungen der Deutschen Akademie d. Wiss. zu Berlin, Klasse f. Chemie, Geologie u. Biologie, Jhg. 1956, Nr 7, str.79.

LUPANINE HYDROLYSIS AND ITS INFLUENCE ON QUANTITATIVE LUPIN ALKALOID DETERMINATIONS

M. Wiewiórowski and W. Meissner

Summary

It was established that lupanine undergoes hydrolysis in acidic water solutions, which results in the production of the lupanine acid.

The percentage content of lupanin and of its acid was determined against time in the products of hydrolysis. The properties of the lupanine acid were described in some detail.

In connection with the solubility of the lupanine acid it was established, that errors can arise during quantitative lupin alkaloid determinations in cases when lupanine is taken up in acidic water solutions. The error depends upon the time lupanine remains in the acidic solutions and upon the temperature and pH of these solutions.

ГИДРОЛИЗ ЛУПАНИНА И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЮПИНОВЫХ АЛКАЛОИДОВ

М. Вевюровски и В. Мейсснер

Содержание

Констатировано, что лупанин в кислых водных растворах подвергается гидролизу, в результате которого возникает лупаниновая кислота. В продуктах гидролиза определено процентное содержание лупанина и лупаниновой кислоты по мере истечения времени и описано свойства лупаниновой кислоты.

В связи с растворимостью лупаниновой кислоты установлено, что во время количественного определения люпиновых алкалоидов, можно сделать ошибки в таких случаях, когда лупанин переходит к водным растворам кислот. Ошибка зависит от времени оставания лупанина в кислых водных растворах, а также от pH и температуры этих растворов.