

262. H. Bredereck: Eine colorimetrische Fructose-Bestimmung und ihre Anwendung bei Gemischen verschiedener Kohlehydrate.

[Aus d. Chem. Laboratorium d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 13. Mai 1931.)

Von Pinoff¹⁾ ist eine Methode zur Erkennung von Fructose allein und in Gemischen mit anderen Kohlehydraten beschrieben worden: Von Fructose wird eine Ammoniummolybdat-Lösung durch Reduktion in schwach essigsaurer Lösung blau gefärbt. Später²⁾ ist diese Methode als nicht ganz einwandfrei beim Vorliegen von Fructose in Gemischen mit anderen Kohlehydraten hingestellt und von Pinoff³⁾ selbst durch eine sicherere Arbeitsweise ersetzt worden. Diese neue Vorschrift erlaubt jedoch keine quantitative colorimetrische Bestimmung der Fructose.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine colorimetrische Methode für Fructose, beruhend auf der Reduktion von Ammoniummolybdat in saurer Lösung, ausgearbeitet und ihre Anwendungs-Möglichkeit zur Erkennung von Fructose in Gemischen mit anderen Kohlehydraten festgelegt.

Während in schwach essigsaurer Lösung sich Fructose allein einwandfrei colorimetrisch bestimmen läßt, kann sie im Gemisch mit Glucose bei Anwesenheit von mehr als 50% der letzteren nicht mehr bestimmt werden. Arbeitet man jedoch in schwach salpetersaurer Lösung, so kann unter Einhaltung einer bestimmten Temperatur Fructose auch bei Anwesenheit eines wesentlich höheren Prozentgehaltes anderer Kohlehydrate bestimmt werden. Die Methode gestattet, Fructose quantitativ noch zu bestimmen bei gleichzeitiger Anwesenheit von 70–80% Glucose (s. Tab.: 2, 3), 80–90% Galaktose (s. Tab.: 4, 5, 6), 60–70% Mannose (s. Tab.: 7, 8), 80–90% Arabinose (s. Tab.: 9, 10) und 80% eines Gemisches der genannten Zucker (s. Tab.: 11). Die Hydrolyse von Rohrzucker ist in der schwach salpetersauren Lösung unter den gewählten Arbeits-Bedingungen so gering, daß Fructose bei Gegenwart von 80% Rohrzucker (s. Tab.: 12, 13) und ebenfalls von 70–80% eines Gemisches von Rohrzucker und Glucose (s. Tab.: 14, 15) noch quantitativ bestimmt werden kann. Die Methode ist daher anwendbar zur Bestimmung von Fructose allein, sowie in fructose-haltigen Oligosacchariden.

Beschreibung der Versuche.

Der Gehalt einer Lösung an Fructose wird folgendermaßen bestimmt: Man gibt zusammen: 1.) 1 ccm der zu untersuchenden Lösung, 10 ccm 4-proz. Ammoniummolybdat-Lösung; 2.) 1 ccm 10-proz. Fructose-Lösung (= 0.1 g), 10 ccm 4-proz. Ammoniummolybdat-Lösung.

Zu Beginn der Bestimmung werden je 0.25 ccm 4-n.HNO₃ zugefügt. Beide Lösungen werden in 2 Reagensgläsern aus Jenaer Geräteglas, die mit Gummistopfen leicht verschlossen sind, 2¹/₂ Min. bei 65° erwärmt, dann 3 Min. in Eiswasser abgekühlt.

Man vergleicht nun die beiden Lösungen mit bloßem Auge. Ist die zu untersuchende Lösung (1) dunkler gefärbt (sie enthält dann mehr als 0.1 g Fructose in 1 ccm), so wiederholt man den Versuch mit einem Bruchteil

¹⁾ Pinoff, B. 38, 3308 [1915].

²⁾ Schoorl u. Kahnthout, B. 39, 283 [1906]; Kolthoff, C. 1916, II 694.

³⁾ Pinoff, Chem.-Ztg. 38, 625.

von 1 ccm der fructose-haltigen Lösung und colorimetriert nach dem Abkühlen in Eiswasser. Als Vergleichslösung dient eine Lösung bekannten Fructose-Gehaltes (0.1 g).

Bei einem helleren Farbton der zu untersuchenden Lösung (1) gegenüber der Vergleichslösung (2) kann man mit einer Vergleichslösung entsprechend geringeren Fructose-Gehalts colorimetrieren.

Ist der nach 3 Min. langem Erwärmen auftretende Farbton nur sehr schwach — 3 mg Fructose geben noch eine schwache Blaufärbung —, so konzentriert man zweckmäßig die Lösung vor der Bestimmung durch Eindampfen unter vermindertem Druck.

Die folgende Tabelle enthält Angaben über die gemessenen Schichtdicken bei bekanntem Gehalt an Fructose ohne und mit wechselnden Zusätzen anderer Kohlehydrate. Die abgelesenen Schichtdicken gehören paarweise zusammen.

Tabelle.

Gehalt an Fructose in 1 ccm der untersuchten Lösung	Gehalt an anderen Kohlehydraten	abgelesen im Dubosqschen Colorimeter	Differenz der Bestimmungen in Prozent der angewandten Menge Fructose
1. 30 mg	—	4.38	
60 mg	—	2.22	1.4%
2. 30 mg	70 mg Glucose	3.50	+0.9%
30 mg	—	3.47	
3. 20 mg	80 mg Glucose	4.39	+13.7%
20 mg	—	3.86	
4. 20 mg	80 mg Galaktose	3.79	+0.3%
20 mg	—	3.78	
5. 10 mg	90 mg Galaktose	4.18	+6.0%
10 mg	—	3.94	
6. 5 mg	95 mg Galaktose	4.28	+16.6%
5 mg	—	3.67	
7. 40 mg	60 mg Mannose	4.37	+0.5%
40 mg	—	4.35	
8. 30 mg	70 mg Mannose	4.28	+7.0%
30 mg	—	4.00	
9. 20 mg	80 mg Arabinose	3.98	—1.0%
20 mg	—	4.02	
10. 10 mg	90 mg Arabinose	3.51	+43.8%
10 mg	—	2.44	
11. 20 mg	je 20 mg Glucose, Galaktose, Mannose, Arabinose	4.19	+4.0%
20 mg	—	4.03	
12. 20 mg	80 mg Rohrzucker	4.32	+1.9%
20 mg	—	4.24	
13. 10 mg	90 mg Rohrzucker	4.51	+16.2%
10 mg	—	3.88	
14. 30 mg	je 35 mg Glucose und Rohrzucker	4.25	— 0.2%
30 mg	—	4.26	
15. 20 mg	je 40 mg Glucose und Rohrzucker	4.27	+5.0%
20 mg	—	4.07	

Analysenbeispiele.

In 1 ccm einer Lösung	wurden gefunden	Differenz in Prozenten
I. 0.040 g Fructose	0.0403 g Fructose	+0.7%
II. 0.050 g Fructose 0.030 g Glucose 0.020 g Rohrzucker	0.0507 g Fructose	+1.4%
III. 0.070 g Fructose 0.030 g Glucose	0.0710 g Fructose	+1.4%

263. Richard Kuhn und Fortunat L'Orsa: Zur Konstitution des Safran-Farbstoffes (Über konjugierte Doppelbindungen, XVIII.¹⁾ Mitteil.).

[Aus d. Institut f. Chemie am Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg.]

(Eingegangen am 12. Mai 1931.)

Für das zucker-freie Spaltstück des Safran-Farbstoffes, das Crocetin, ist von F. Decker²⁾ die Formel $C_{10}H_{14}O_2$ aufgestellt worden, die später von P. Karrer und H. Salomon³⁾ in $C_{24}H_{28}O_5$ abgeändert wurde. Am Farbstoff der chinesischen Gelbschoten, der mit Crocetin identisch ist, zeigten R. Kuhn, A. Winterstein und W. Wiegand⁴⁾, daß nur 4 Sauerstoffatome im Molekül enthalten sind, und schlugen die Formel $C_{19}H_{22}O_4$ vor. P. Karrer und H. Salomon⁵⁾ haben daraufhin die Formel des Crocetins nochmals überprüft und festgestellt, daß die niedriger molekulare Formel $C_{19}H_{22}O_4$ richtig ist⁶⁾.

Von den 19 C-Atomen des Crocetins sind 2 für die beiden Carboxylgruppen, 14 für 7 Doppelbindungen vergeben, welche die katalytische Hydrierung anzeigt. Die 3 letzten Kohlenstoffatome gehören nach R. Kuhn, A. Winterstein und L. Karlovitz⁷⁾ Methylgruppen an, da die Oxydation mit alkalischem Permanganat 3 Mole Essigsäure lieferte. Zur Bestimmung C-ständiger Methylgruppen ist dem Permanganat-Verfahren die Oxydation mit Chromsäure überlegen, die für diesen Zweck von uns ausgebaut wurde⁸⁾. Bei der Oxydation mit alkalischem Permanganat können manche Methylgruppen (Beispiel: Brenztraubensäure) zerstört werden, die bei Anwendung von Chromsäure in guter Ausbeute Essigsäure liefern.

Es war daher wünschenswert, die am Bixin und Crocetin erhaltenen Ergebnisse mit Hilfe des neuen Chromsäure-Verfahrens zu überprüfen. Das Ergebnis ist, daß Bixin wie nach dem Permanganat-Verfahren 4 Mole Essigsäure liefert, daß aber Crocetin nicht 3, sondern ebenfalls 4 Methylgruppen enthält. In Molen ausgedrückt, sind die Essigsäure-Mengen, die

¹⁾ XVII. Mitteil.: B. 64, 333 [1931]. ²⁾ Arch. Pharmaz. 252, 139 [1915].

³⁾ Helv. chim. Acta 10, 397 [1927], 11, 313 [1928].

⁴⁾ Helv. chim. Acta 11, 716 [1928]. ⁵⁾ Helv. chim. Acta 11, 711 [1928].

⁶⁾ vergl. auch P. Karrer u. A. Helfenstein, Helv. chim. Acta 18, 392 [1930].

⁷⁾ Helv. chim. Acta 12, 64 [1929].

⁸⁾ R. Kuhn u. F. L'Orsa, Ztschr. angew. Chem. [1931] (im Druck).