

ÜBER DIE EINWIRKUNG VON FRUKTOSE AUF INDOLDERIVATE

von

LAWRENCE S. MALOWAN

Biochemisches Laboratorium, Universität, Panama (R.P.)

Fruktose ist von anderen Hexosen auf analytischem Wege schwer zu unterscheiden. Bezüglich der Gärungserscheinungen und Reduktionsreaktionen unterscheidet sich Fruktose nicht von den anderen Hexosen. Die Reaktion von SELIVANOFF¹ unter Anwendung von Resorcin und Salzsäure liefert eine rote Färbung und dient zur Identifizierung von Fruktose. Wird während der Reaktion die Zeit des Erhitzens zu lange ausgedehnt, dann reagiert auch Glucose mit schwach rötlicher Farbe. Dieser Reaktionsausfall wird durch teilweise Unwandlung der Glucose in Fruktose infolge der katalytischen Wirkung der Salzsäure hervorgerufen. Ein wichtiges Reagenz zur Identifizierung der Fruktose ist Methylphenylhydrazin. Das entsprechende Osazon bildet sich sehr leicht, aber nach genügend langer Einwirkungsdauer vermag auch Glucose das Osazon abzuscheiden.

Eine Probe, die Fruktose nachzuweisen gestattet, ermöglichen 3-Indolderivate die mit Fruktose charakteristisch gefärbte Verbindungen ergeben. Es ist bekannt, dass der Indolkern chromophor wirkt und Indolderivate mit Aldehyden in mineralsaurer Lösung zu stark gefärbten Körpern kondensieren. Die Bildung derselben ist auf die Anwesenheit des Pyrrol-Kerns zurückzuführen. Dessen Kondensation mit dem Benzolkern wirkt nur modifizierend wie auch eine Substitution in der 2- oder 3-Position des Indolkerns. Die Farbstoffbildung mit Aldehyden hat zur Entdeckung des Tryptophans geführt. Zur Ausführung der Reaktion werden aliphatische Aldehyde oder vielfach p-Dimethylaminobenzaldehyd mit dem Indolderivat gemischt und konzentrierte Schwefelsäure zugefügt. Wir haben feststellen können, dass Fruktose als Ketose mit in 3 substituierten Indolderivaten bei Anwesenheit von konzentrierter Salzsäure in der Kälte unter Bildung eines blauen Farbstoffes reagiert. Aldosen geben diese Reaktion nicht, sehr leicht hingegen reagiert Inulin. Indol selbst oder α -Methylindol reagieren nicht mit Hexosen, dagegen gibt unter den substituierten Indolderivaten β -Methylindol die Reaktion am leichtesten: nahezu gleichartig verhalten sich die entsprechenden Indolkarbonsäuren, während Tryptophan kaum und erst nach längerer Zeit reagiert. Der sich entwickelnde blaue Farbstoff ist in Chloroform löslich und der Effekt in der Lävulose-Probe besonders augenscheinlich, da sich die dunkelblaue Chloroformlösung deutlich von der überstehenden roten wässrigen Schicht abhebt. Der Mechanismus der Farbstoffbildung ist unklar wie auch derjenige, welcher zur Bildung gefärbter Verbindungen zwischen Aldehyden und Indolverbindungen führt². Wir sind der Ansicht, dass es sich bei der Bildung dieser Körper um Kondensation mehrerer Indolringe unter Zwischenschaltung der Aldehyd- oder Ketonreste handelt. Die sich unter bestimmten Versuchsbedingungen zuerst bildenden rotgefärbten Körper entsprechen in der Konstitution den bekannten rotvioletten Pyrrolfarbstoffen: die ersteren untergehen jedoch, je nach den experimentellen Bedingungen, unmittelbar oder nach kurzer Zeit, Umwandlung in blaue Pigmente. Bei der Bildung dieser Körper nimmt nun Lävulose eine Sonderstellung ein, da andere alipha-

tische oder aromatische Ketone unter den mitgeteilten Versuchsbedingungen mit Indolderivaten nicht reagieren. Untersucht wurden Aceton, Diacetonalkohol, Acetophenon, Benzoylacetone, und Tetramethyldiaminobenzophenon.

EXPERIMENTELLER TEIL

Etwa 10 mg 3-Methylindol werden 1 ml konzentrierter Salzsäure zugefügt und die Mischung gut geschüttelt. Hierauf wird die gleiche Menge des Zuckers zugegeben. Im Falle des Vorhandenseins von Fruktose beginnt nach wenigen Minuten die Bildung des blauen Farbstoffes, die nach etwa zehn Minuten vollkommen ist. Ist eine Farbstoffbildung nicht wahrzunehmen, dann überträgt man das kleine Reagenzglas in ein auf 45° erwärmtes Wasserbad. Nach wenigen Minuten beginnt im Falle der Anwesenheit von Glucose die Bildung des Farbstoffes, die an Intensität an die von Fruktose in der Kälte hervorgerufene herankommt. Mannose und Galaktose reagieren auch bei 45° mit sehr geringer Intensität und mit rötlich braunem Farbton, der besonders nach der Chloroformextraktion bemerkbar ist und sich von der Fruktose hervorgerufenen kornblumenblauen Farbe ohne weiteres unterscheidet.

DISKUSSION

Die Reaktion von SELIVANOFF vermag Fruktose von Glucose, nicht aber letztere von Mannose oder Galaktose zu unterscheiden. Skatol oder 3-Methylindol und 3-Methylindolkarbonsäuren reagieren mit Fruktose in der Kälte oder mit Glucose bei einer Temperatur von ca 45° C unter Bildung eines blauen Farbstoffes. Die wahrscheinliche Umwandlung von Glucose in Fruktose, die die Farbreaktion ermöglicht, lässt sich mittels der Indolderivate besser verdeutlichen als mittels Resorcin. Mannose bildet den blauen Indolfarbstoff in der Wärme in wesentlich geringerer Menge, während die Karamelisierung des Zuckers die Überhand gewinnt. Bei der Galaktose handelt es sich hauptsächlich um Karamelisierung. Eine Chloroform-Ausschüttelung lässt die Farbunterschiede der Reaktionsgemische deutlich erkennen. Unter den untersuchten Indolderivaten ist 3-Methylindol das empfindlichste Reagenz. Eine Sonderstellung nehmen die Alkaloide Ergonovin und Egotamin ein, die als 3-Indolderivate die VOISENETSche Reaktion mit grosser Leichtigkeit geben: sie sind indessen unfähig, mit den Hexosen zu reagieren.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine Farbreaktion mit 3-Methylindol beschrieben, welche gestattet Fruktose von anderen Monosen zu unterscheiden.

SUMMARY

The author describes a colour reaction with 3-methyl-indole, by which fructose can be distinguished from other monoses.

RÉSUMÉ

Description d'une réaction colorée avec le 3-méthylindol, permettant de distinguer le fructose des autres monoses.

LITERATUR

¹ PH. HAWK, B. OSER, W. SUMMERSON, *Practical Physiol. Chemistry*, 12. Ed. p. 64.

² H. GILLMANN, *Organic Chemistry* (1938), p. 941.

³ VOISENET, *Bull. Soc. Chim. Paris*, [3] 33 (1905) 1198.

Eingegangen den 1. Dezember 1947