

R. P. Hansen und F. B. Shorland: Die verzweigt-kettigen Fettsäuren des Butterfettes. II. Mitt. Die Isolierung einer mehrfach verzweigten, gesättigten C_{20} -Fettsäurefraktion. (The branched-chain fatty acids of butterfat. 2. The isolation of a multi-branched C_{20} saturated fatty acid fraction.) (Wellington, Neu-Seeland, Fats Res. Lab., Dept. of Sci. and Ind. Res.) *Biochem. J.* **50**, 358—60 (1952).

Aus der Fraktion der hydrierten Methylester der C_{18} -Säuren des Butterfettes konnten durch mehrmalige fraktionierte Kristallisation aus Aceton bei tiefen Temperaturen sowie chromatographische Adsorption an aktiviertem Aluminiumoxyd 2 Säurefraktionen mit fast gleichen chemischen und physikalischen Eigenschaften abgetrennt werden. Die ermittelten C-H-Werte entsprechen der Formel $C_{20}H_{40}O_2$ mit einem Verseifungsäquivalent von 312,5 (gefunden 312,7 und 314,5); die C-Methyl-Werte (13,09 bzw. 13,4%) entsprechen 2,78 bzw. 2,81 Mol Essigsäure, d. h. die Anwesenheit von wenigstens 3, vielleicht auch 4 Methylgruppen ist wahrscheinlich. Über die Konstitution dieser mehrfach methylverzweigten C_{20} -Säure werden keine Angaben gemacht, doch glauben Verff. auf Grund von Angaben in der Literatur aus dem außergewöhnlich niedrigen Schmelzpunkt der Säure (unter $-70^\circ C$) schließen zu können, daß die Verzweigungen nahe der Mitte der Säurekette stehen müssen. Die Säure zeichnet sich durch gute Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln aus; offenbar üben Zahl und Stellung der Seitenketten einen weitgehenden Einfluß auf die Löslichkeit gesättigter Fettsäuren aus.

K. E. Schulte (München).

Kohlenhydrate und Pektinstoffe:

Siegfried Nussenbaum: Unterscheidung von Amylopektin, Amylodextrin und Amylose-Fettsäure-Komplexen. (Differentiation of amylopectin, amyloextrins, and amylose-fatty-acid complexes.) (Berkeley, Calif., Div. of Plant Biochem., Univ. of Calif.) *Analyt. Chemistry* **23**, 1478—79 (1952).

Man bringt Tröpfchen der Untersuchungslösung auf Filterpapier (WHATMAN Nr. 1) und markiert den Umfang mit dem Bleistift. Nach dem vorsichtigen Trocknen läßt man analog dem aufsteigenden Verfahren der Papierchromatographie etwa 1 Std. lang Formamid einwirken. Hierauf wird bei $100^\circ C$ getrocknet und mit einer wäßrigen Lösung von 1 mg Jod und 10 mg Kaliumjodid im Liter besprüht. Die Flecken sind bei dieser Behandlung noch nicht gewandert, haben sich dagegen verschieden ausgedehnt, so daß aus ihrem Verhalten die Bestimmung von Amylopektin, Amylodextrin und Amylose-Fettsäure-Komplexen möglich ist.

Kl. Möhler (Tutzing).

L. Sattler, F. W. Zerban, G. L. Clark und Chia-Chen Chu, N. Albon, D. Gross und H. C. S. de Whalley: Darstellung und Eigenschaften von Fructose- und Glucoseanhydriden. (Preparation and properties of fructose and glucose anhydrides.) (Brooklyn, N. Y., Brooklyn Coll., New York, N. Y., Sugar Trade Lab., Urbana, Ill., Univ. and Keston, Kent, Tate & Lyle, Ltd., Res. Lab.) *Ind. Engng. Chem.* **44**, 1127—35 (1952).

Bisher wurden Diheterofructosane durch Einwirkung von überschüssiger Salzsäure auf Fructose hergestellt. Verff. verwenden Fluorwasserstoffsäure, da deren Überschuß leicht mittels $CaCO_3$ entfernt werden kann. Die Behandlung erfolgt in Gefäßen aus Monelmetall. Die Reaktionsprodukte der beiden Verfahren sind dieselben. Die Diheterofructosane liegen in zwei dimorphen Formen vor, von denen die eine metastabil ist und beim Umkristallisieren in die stabile Form übergeht. Auch die Hexamethylderivate existieren in zwei kristallisierten Formen. Mittels Papierchromatographie konnte ferner die Anwesenheit von Glucose sowie von zwei weiteren reduzierenden Ketosen nachgewiesen werden. Bei Behandlung von Glucose mit HF entsteht ein komplexes Gemisch von Anhydriden, aus dem nach Methylierung und Hydrolyse erhalten wurden: hauptsächlich 2,3,4,6-Tetramethylglucose, mindestens 2 Trimethylglucosen und mindestens 2 Dimethylglucosen.

A. Hesse (München).

Ado Cerniani: Vergleich der thermischen Zersetzung einiger Mono-, Oligo- und Polysaccharide. (Decomposizione termica comparativa di alcuni monosaccaridi, oligosaccaridi e polisaccaridi.) (Triest, Ist. di Chimica Applicata dell'Univ.) *Ann. Chim. appl.* **41**, 455—64 (1951).

Beim trockenen Erhitzen von Glucose, Saccharose und Lactose beginnt die Zersetzung bei $130^\circ C$ bzw. (nach vorangehendem Verlust des 1 Mol Kristallwasser bei 100 — $120^\circ C$) bei $140^\circ C$. Gemessen an den Veränderungen und besonders am Gewichtsverlust zeigt Saccharose von den untersuchten Zuckern den geringsten Widerstand gegen thermische Zersetzung. Gemessen an der Menge der gebildeten Gase zeigt Cellulose ein Optimum bei $300^\circ C$, die Zucker sowie Kartoffelstärke zwei Optima: $250^\circ C$ und $350^\circ C$.

A. Hesse (München).

J. P. Danehy und W. W. Pigman: Reaktionen zwischen Zuckern und Stickstoffverbindungen und ihre Beziehungen zu gewissen Nahrungsmittelproblemen. (Reactions between sugars and nitrogenous compounds and their relationship to certain food problems.) S. 241—91 in „*Advances in Food Research*“. Hrsg. von E. M. MRAK und G. F. STEWART. Bd. III. XII, 518 S. New York: Academic Press Inc. 1951. Bandpreis: Gzl. 9.50 \$.

Verff. berichten einleitend über Probleme der Melanoidinbildung bei Lebensmitteln. Als Untersuchungsmethoden werden vorwiegend Polarimetrie, Kryoskopie, Colorimetrie, Potentiometrie und chemisch-analytische Verfahren benutzt. Von letzteren werden besonders die Formoltitration und die Methode von VAN SLYKE erwähnt. Der allgemeine Reaktionstyp zwischen Aminen und Aldehyden ist die Bildung SCHIFFScher Basen. Die Bildungsmöglichkeiten aus Zuckern und Aminen werden an Hand von Formelbildern erläutert. Zwischen Aminosäuren und Zuckern wird oft eine andere Bindungsform beobachtet, die unter den Bezeichnungen Melanoidin, Bräunung oder „MAILLARD“-Reaktion bekannt geworden ist. Versuche verschiedener Autoren zeigten eine Änderung der Polarisation in Abhängigkeit von der Zeit. In Aminosäuren-Zucker gemischen nimmt der freie Aminostickstoff nach längerer Zeitdauer ab. Die Veränderung des pH -Wertes nach der alkalischen Seite bedingt eine erhebliche Abnahme des Drehungswertes. Die Versuchsergebnisse werden durch die Tatsache verschleiert, daß Alkalihydroxyde bereits vermindern auf den Aminostickstoffgehalt bei Abwesenheit von Zucker bzw. auf den Zucker gehalt bei Abwesenheit von Aminosäuren einwirken. Widersprüchsvolle Befunde werden durch die verschiedenen Versuchsbedingungen erklärt. Eindeutige chemische Umsetzungen zwischen Aminosäuren und Zuckern werden an Hand der der Literatur entnommenen Formeln ausführlich dargestellt. Ein umfangreicher Abschnitt ist der Melanoidinbildung gewidmet. Diese muß von Melaninen und enzymatischen Verfärbungen deutlich unterschieden werden. Die Bildung im alkalischen und neutralen Medium wird ausführlich besprochen. Von verschiedenen Zuckern war die Arabinose am reaktionsbereitesten. Die Bildung eines Standard-Melanoidins nach ENDERS und THEIS aus 100 g Glycin und 400 g Glucose, gelöst in 600 ml Wasser, und dessen Zusammensetzung ist genau angegeben. Am Beispiel des Zeins wird die Melanoidinbildung in saurem Milieu beschrieben. In weiteren Abschnitten werden die Reaktionen von Proteinen mit Monosacchariden und Polysacchariden erläutert. Getrocknetes Eiklar zeigt keinerlei Verfärbung, wenn zuvor der reduzierende Zucker entfernt wurde. Die Verfärbung bei der Lagerung ist vom Feuchtigkeits- und Zuckergehalt abhängig. Auch die Verfärbung von kondensierter Milch ist auf Melanoidinbildung zurückzuführen. Die Bindung von Proteinen und Polysacchariden wird als Koacervation und Adsorptionsphänomen aufgefaßt, wobei Wasserstoffbindungen, elektrostatische oder VAN DER WAALS-Kräfte in Frage kommen. Auf die mehr als dreißig Arbeiten von PRZYLECKI und Mitarbeitern wird besonders Bezug genommen. Diese verweisen auf die Seitenketten der Proteine, die die Kohlenhydrate binden sollen. Zusammenfassend werden für die Braunfärbung 4 Reaktionen verantwortlich gemacht: 1. N-haltige Stoffe reagieren mit Zuckern, 2. N-haltige Stoffe reagieren mit organischen Säuren, 3. Zucker reagieren mit organischen Säuren, 4. Reaktionen von sauren Stoffen. 199 Literaturangaben beschließen die Arbeit.

B. Roßmann (Wiesbaden).

Jean Courtois und Alf Wickström: Einwirkung von HJO_4 auf nichtreduzierende Tri- und Tetrasaccharide. I. Raffinose. (Action de l'acide periodique sur les tri et tétraholosides non réducteurs. I. Étude du raffinose.) (Oslo, Lab. de Pharm. Chim., Inst. de Pharm., Univ. und Paris, Lab. de Chim. Biol., Fac. de Pharm.) Bull. Soc. Chim. biol. 32, 759—70 (1950).

Raffinose verbraucht (im schwach sauren Medium) 5 Mol HJO_4 unter Bildung von 2 Mol $HCOOH$ und einem Hexaaldehyd, der mit Br_2 zu einer Hexacarbonsäure oxydiert wird, welche als Sr-Salz isoliert wurde. Durch Hydrolyse mit verdünnter H_2SO_4 zerfällt die Hexacarbonsäure in Monocarbonsäuren, die papierchromatographisch getrennt werden. (A. JERMSTADT und K. B. JANSEN [Pharmac. Acta Helvetiae 25, 209 (1950)]. Es entstehen die nach der Raffinoseformel zu erwartenden Produkte. Ploetz (Stockholm).^{oo}

F. Schneider und G. A. Erlemann: Nachweis von d-Psicose als Umlagerungsprodukt von Glucose, Fructose und Mannose. (Braunschweig, Inst. f. landwirtschaftl. Technol. u. Zuckerind., T. H.) Naturwiss. 39, 160 (1952).

Die gegenseitige Umwandlung von Glucose, Fructose und Mannose ineinander im Sinne der LOBBY DE BRUYNSchen Umlagerung läßt sich durch Papierchromatographie nachweisen. Zur Sichtbarmachung der Reaktionsprodukte werden neu eingeführte Sprühreagentien verwendet, die in Zucker Beih. 1, 40 (1951) näher beschrieben sind.

Als gemeinsames Reaktionsprodukt konnte bei den genannten Versuchen die Ketose d-Psicose durch Vergleich mit einem synthet. dargestellten Präparat identifiziert werden. Sie entsteht auch bei der Einwirkung von Bleihydroxyd auf Fructose. Kl. Möhler (Tutzing).

Michael Somogyi: Bemerkungen zur Zuckerbestimmung. (Notes on sugar determination.) (St. Louis, Mo., Lab. of the Jewish Hospital.) J. biol. Chemistry **195**, 19—23 (1952).

Verf. gibt zwei verbesserte Kupferlösungen für die colorimetrische und jodometrische Zuckerbestimmung an. A. Reagens für das colorimetrische Verfahren: 24 g Na_2CO_3 , wasserfrei, und 12 g Seignettesalz in etwa 200 cm³ Wasser lösen, dazu unter Umrühren eine Lösung von 4 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 40 cm³ Wasser und 16 g NaHCO_3 geben, schließlich eine durch Kochen luftfrei gemachte und wieder abgekühlte Lösung von 180 g Na_2SO_4 wasserfrei (im Original 18 g Na_2CO_3 ; offenbar ein Druckfehler. D. Ref.) in 500 cm³ Wasser zugeben und auf 1000 cm³ auffüllen; nach 1 Woche filtrieren, vor Sonnenlicht schützen. Sollten durch Selbstreduktion trotzdem noch Spuren von Cu_2O entstehen, so empfiehlt Verf. getrennte Aufbewahrung zweier Lösungen. I) Seignettesalz, Na_2CO_3 und 144 g Na_2SO_4 in 800 cm³ Wasser und II) $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ mit 36 g Na_2SO_4 in 200 cm³ Wasser. Vor Gebrauch werden 4 Volumen Lösung I mit 1 Volumen Lösung II vermischt. Zur Bestimmung werden 1—5 cm³ der Zuckerlösung mit gleichem Volumen Reagens versetzt, in siedendem Wasserbad erhitzt (für Glucose und Fructose 10 min lang) und nach dem Abkühlen mit 2 cm³ BENEDICTS bzw. NELSONS Reagens versetzt und nach Auflösung des Cu_2O -Niederschlags colorimetriert. Grenzwerte für die Bestimmung von 10—600 μ . B. Reagens für das jodometrische Verfahren: 30 g Seignettesalz und 30 g Na_2CO_3 , wasserfrei, in etwa 200 cm³ heißem Wasser lösen, danach 40 cm³ n-NaOH, ferner eine Lösung von 8 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 80 cm³ Wasser unter Umrühren zufügen, die Lösung zur Vertreibung der Luft kochen. Na_2SO_4 in 500 cm³ heißem Wasser lösen und gleichfalls kochen und mit der ersten Lösung vereinen. Schließlich 8 g KJ in wenig Wasser lösen, 10—25 cm³ einer n- KJO_3 -Lösung zugeben und nach Abkühlen auf 1000 cm³ auffüllen. Die Menge der KJO_3 -Lösung variiert mit der Zuckermenge; für 0,02 bis 0,5 mg Glucose genügen 5 cm³, für 0,5—1,5 mg Glucose 12 cm³ der KJO_3 -Lösung. Verf. schlägt daher vor, das Kupferreagens ohne KJO_3 auf 800 cm³ zu verdünnen und je nach der zu bestimmenden Zuckermenge die erforderlichen cm³ Reagens mit den nötigen cm³ KJO_3 -Lösung zu versetzen. Im allgemeinen werden 5 cm³ Zuckerlösung mit 5 cm³ Reagens versetzt und 15 min im Wasserbad erhitzt. Betreffs der weiteren Einzelheiten verweist Verf. auf frühere Arbeiten [J. biol. Chemistry **160**, 61 und 69 (1945)]. Für beide Verfahren gibt Verf. nähere Angaben für die Blutzuckerbestimmung. R. Grau (Kulmbach).

E. Peynaud: Über die Pektinstoffe der Früchte. (Sur les matières pectiques des fruits.) (Bordeaux, Stat. Agronomique et Oenologique.) Ind. agricoles alimentaires **68**, 609—15 (1951).

Unter „Pektinstoffen“ (Rohpektin) werden die durch 80%igen Alkohol nach Ansäuern mit 5% HCl aus dem zuvor zentrifugierten Fruchtsaft ausgefallenen Stoffe verstanden, nach Abzug der Mineralbestandteile und der Proteine (durch N-Bestimmung ermittelt). In dem mit H_2O in Lösung gebrachten Niederschlag wird durch Titration die freie und nach Verseifung die methoxylierte Pektinsäure bestimmt. Die Summe beider = Reinpektin. Die Differenz gegenüber Rohpektin = Araban + Pflanzengummi. Daraus läßt sich der Index für Reinheit (R) und Veresterung (V) berechnen. Durch Fällungsversuche bei Pektinpräparaten verschiedener Herkunft bei steigender Alkoholkonzentration wird nachgewiesen, daß (R) dabei ständig abnimmt; dies beweist, daß Araban nicht in die Pektinmolekel eingebaut sein kann. (V) bleibt dagegen konstant. Beim Vergleich mit der Calciumpektat-Methode von CARRÉ und HAYNES ergibt sich, daß diese durch Mitbestimmung von Araban zu hohe Werte liefert. Es folgen unter Hinweis auf frühere Publikationen des Verf. Angaben über den Gehalt an Rohpektin und seine Zusammensetzung (gemäß vorstehenden Gesichtspunkten) in zahlreichen Fruchtarten. Es ergibt sich daraus, daß auch bei der gleichen Fruchtart die Menge an Rohpektin und Reinpektin und die vorerwähnten Indices stark variieren können. Weintraubensaft wies den geringsten Rohpektin Gehalt auf (1,22—4,43 g/l gegenüber z. B. bis zu 27,5 g/l bei Pflaumen) und auch den niedrigsten R-Wert (3,6—37), d. h. also (entgegen früheren Ansichten) den größten Anteil an Araban und Pflanzengummi.

E. Kielhöfer (Trier).

Fermente:

Elizabeth Roboz, R. W. Barratt und E. L. Tatum: Abbau von Pektinstoffen durch ein neues Enzym aus Neurospora. (Breakdown of pectic substances by a new enzyme from neurospora.) (Stanford, Dept. of biol. Sciences, Univ.) J. biol. Chemistry **195**, 459—71 (1952).

Ein aus *Neurospora crassa* isoliertes extracelluläres Enzym reduziert die Viscosität von Pektin und Pektinsäure und hydrolysiert einige der glykosidischen Bindungen. Es unterscheidet sich von anderen ähnlichen Enzymen dadurch, daß es niedrigere Polyuronide als d-Galakturonsäure gibt und daß es Pektin ohne vorherige Entmethylierung abbaut. Isolierung und Eigenschaften dieses Pektindepolymerase genannten Enzyms werden beschrieben. Die enzymatische Wirksamkeit wird hauptsächlich an dem Viscositätsabfall und weniger an der Zunahme der reduzierenden Zucker gemessen. Die Beziehung zwischen dem Viscositätsabfall und dem Logarithmus