

Die Zucker der Johannisbrotbaumfrüchte (Karube)

Autor(en): **Tinner, Hch.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **51 (1960)**

Heft 5

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982928>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Die Zucker der Johannisbrotbaumfrüchte (Karube)

Von Hch. Tinner

(Laboratorium der Unipektin AG, Eschenz)

I. Einleitung

In Griechenland wird aus den Früchten des Johannisbrotbaumes Flüssigzucker gewonnen. Dieser Zucker findet vielseitige Verwendung, insbesondere zur Herstellung von «Halvas», einer in Griechenland verbreiteten Speise aus Sesam und Zucker.

Als Rohmaterial werden getrocknete und entkernte Karubenschoten verschiedener Provenienzen und Sorten, die je nach Erntejahr 40 bis 50 % Gesamtzucker enthalten, verwendet.

Ueber die Zusammensetzung des Zuckers aus Karubenschoten ist wenig bekannt.

II. Qualitative Untersuchungen der Zuckerkomponenten

Die Untersuchungen wurden an einem Durchschnittsmuster des Flüssigzuckers durchgeführt.

a) Papierchromatographische Bestimmung der nichtreduzierenden Zucker und Ketosen

Das Zuckergemisch wurde durch absteigende Papierchromatographie auf Whatmanpapier Nr. 1 mit Butanol-Essigsäure-Wasser (4 : 1 : 1) und Butanol-Aethanol-Wasser (5 : 1 : 4) als Fliessmittel getrennt. Damit die Zucker gut getrennt wurden, arbeiteten wir mit Durchlaufchromatogrammen. Wir entwickelten die Chromatogramme mit einer Lösung aus gleichen Teilen 0,2%igem alkoholischem Naphthoresorcin und 2%iger Trichloressigsäure bei 105° C¹⁾. Die R_{TG} -Werte der Testzucker stimmten gut mit denjenigen der Literatur überein²⁾. Beide Fliessmittel ergaben identische Resultate.

Die Auswertung der Chromatogramme ergab, dass Karubenschoten Fructose und Saccharose (rotbraune Flecken)¹⁾ und kleine Mengen unbekannter Oligosaccharide enthalten (Abb. 1). Die Oligosaccharide ergaben mit dem erwähnten Entwicklungsreagens schwach erkennbare blaue Flecken. Diese Feststellung deutete darauf hin, dass in den Oligosacchariden wahrscheinlich Pentosen vorhanden sind¹⁾.

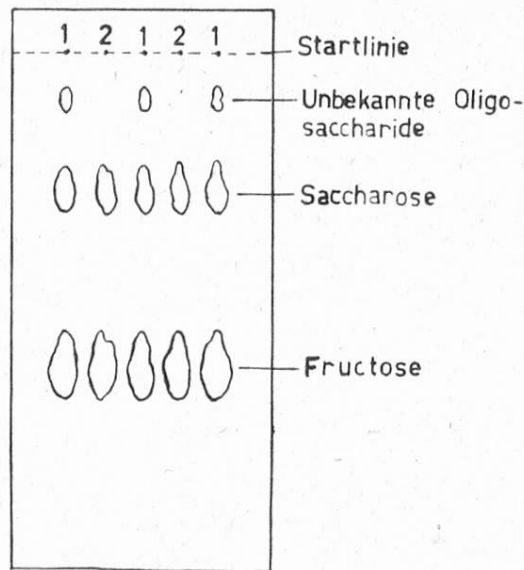
b) Papierchromatographische Bestimmung der reduzierenden Zucker

Die Chromatogramme zur Bestimmung der reduzierenden Zucker wurden auf die gleiche Weise hergestellt wie für die nichtreduzierenden Zucker. Die Chromatogramme wurden jedoch mit Anilinphthalat entwickelt³⁾.

Abbildung 1
 Chromatogramm
 der nichtreduzierenden
 Zucker und Ketosen

(Fließmittel Butanol-
 Essigsäure-Wasser
 [4:1:1])

1 = Start Flüssigkeitszucker
 2 = Start Testzucker



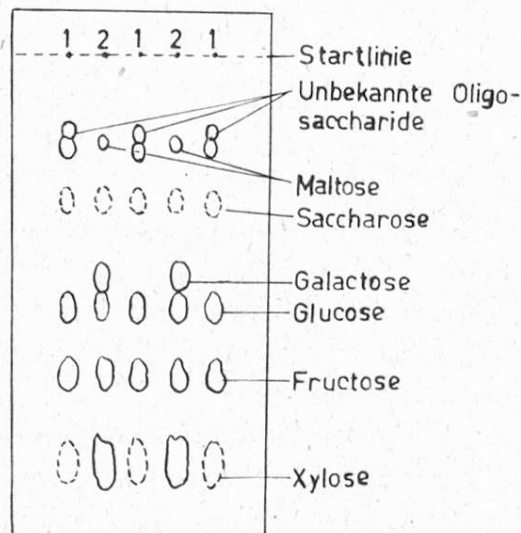
Es konnten folgende Zucker nachgewiesen werden:
 sehr kleine Mengen Xylose,
 grosser Anteil Fructose und Glucose,
 Saccharose,
 zwei ungenügend getrennte Oligosaccharide.

Die Saccharose kam nach längerer Entwicklungsdauer schwach zum Vorschein.

Die R_f -Werte ⁴⁾ der beiden Oligosaccharide betragen ca. 0,105 bzw. 0,115 (R_f -Wert der Maltose 0,11).

Abbildung 2
 Chromatogramm
 der reduzierenden Zucker

1 = Start Flüssigkeitszucker
 2 = Start Testzucker



Analoge Resultate erhielten wir mit Rundfilterchromatogrammen ⁴⁾ mit einem Durchmesser von 34 cm.

Im chromatographierten Zuckergemisch konnten mit Hydroxylaminhydrochlorid in methanolischer Kalilauge und $FeCl_3$ in 1%iger HCl keine Uronsäuren nachgewiesen werden.

c) *Trennung des Zuckergemisches an Aktivkohle*

Die Fleckengröße und deren Farbtintensität auf den Chromatogrammen zeigte, dass die Oligosaccharide im Zuckergemisch nur in kleinen Mengen vorhanden sind. Wir versuchten deshalb, die Oligosaccharide durch Säulenchromatographie an Aktivkohle-Kieselgur anzureichern^{5), 6), 7), 8), 9), 10), 11), 12), 13), 14), 15)}.

An einer Chromatographiersäule von 220 ml Inhalt (Carboraffin C-Hyflo Supercel 1 : 1) wurden 3,305 g refraktometrisch bestimmtes Zuckergemisch getrennt. Die Monosaccharide wurden mit destilliertem Wasser eluiert. Die Fraktionen betragen 100 ml. Um den Durchbruch der Monosaccharide und das Ende der Monosaccharidelution festzustellen, testeten wir 5 ml jeder Fraktion mit der α -Naphtholprobe qualitativ auf Zucker (Empfindlichkeit der α -Naphtholprobe ca. 3 mg/100 ml). Die eluierte Zuckermenge wurde mit Parallelproben als Invertzucker nach *Luff-Schoorl* bestimmt (Tab. 1).

Tabelle 1
Monosaccharide als Invertzucker berechnet

| Fraktion Nr. | α -Naphtholprobe | Zuckermenge in mg Fraktion nach <i>Luff-Schoorl</i> |
|--------------|-------------------------|--|
| 1 | negativ | 0 |
| 2 | negativ | 0 |
| 3 | stark positiv | 156,4 |
| 4 | stark positiv | 480,0 |
| 5 | stark positiv | 245,6 |
| 6 | stark positiv | 25,6 |
| 7 | positiv | 7,7 |
| 8 | sehr schwach positiv | 2,25 |
| 9 | negativ | Spur |
| 10 | negativ | 0 |

Die eluierte Monosaccharidmenge als Invertzucker berechnet betrug in den Fraktionen 1 bis 10 917,55 mg. Diese Menge entspricht 27,7 % des refraktometrisch bestimmten Zuckers.

Für die Fraktionen 11 bis 33 wurde 3%ige Aethanollösung, für die Fraktionen 33 bis 42 4%ige Aethanollösung als Eluierungsmittel verwendet.

Am Schluss wurde die Chromatographiersäule mit 40%igem Aethanol gewaschen, um möglichst alle Oligosaccharide zu eluieren (Fraktionen 43 bis 53).

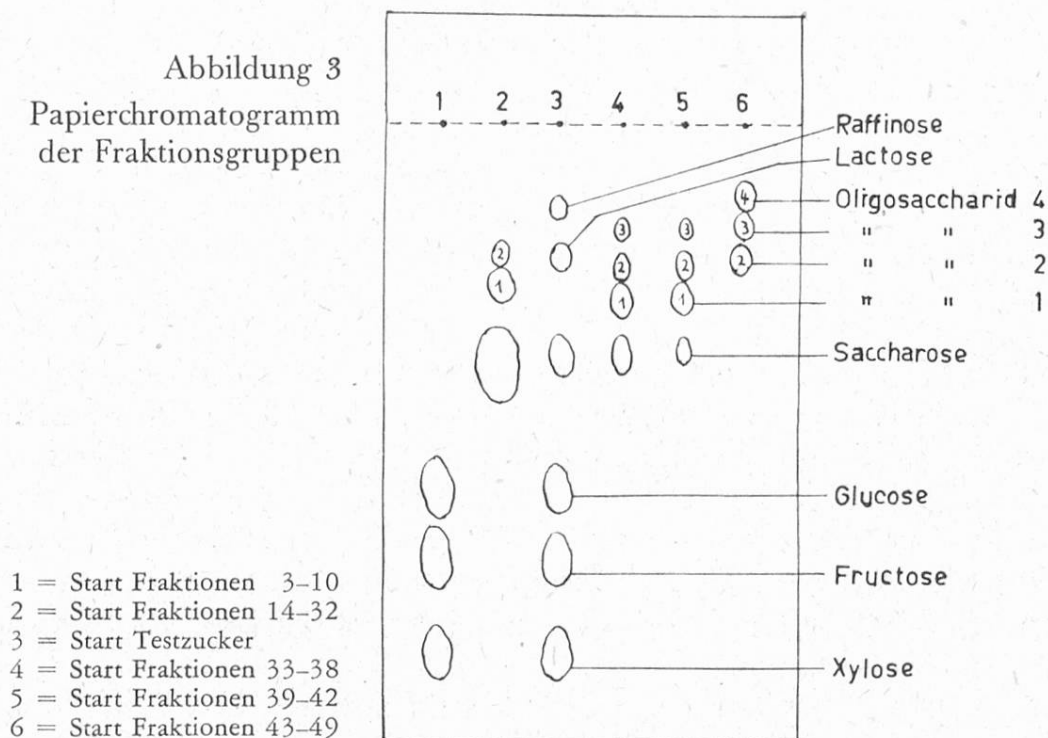
Die Fraktionen 1, 2, 11, 12, 13, 50, 51, 52 und 53 waren mit der α -Naphtholprobe negativ und wurden verworfen.

Einzelne Fraktionsgruppen wurden unter reduziertem Druck eingedampft und papierchromatographisch auf reduzierende und nichtreduzierende Zucker untersucht (Abb. 3). In den Fraktionen 3 bis 10 waren die Monosaccharide (Xy-

lose, Fructose und Glucose) enthalten. Die Fraktionen 14 bis 32 enthielten neben Saccharose zwei weitere Oligosaccharide. In den zwei weiteren Fraktionsgruppen konnte ein drittes und in den Schlussfraktionen noch ein viertes Oligosaccharid festgestellt werden (Abb. 3).

Die unbekannt Oligosaccharide 3 und 4 liegen im Zuckergemisch in so kleinen Mengen vor, dass sie erst nach der Anreicherung mit der Säulenchromatographie papierchromatographisch festgestellt werden konnten.

Abbildung 3
Papierchromatogramm
der Fraktionsgruppen



d) Bestimmung der Bausteine der Oligosaccharide

Die Schlussfraktionen mit den Oligosacchariden 2, 3 und 4 wurden mit 0,1n HCl im siedenden Wasserbad 1 Stunde hydrolysiert und anschliessend mit einem stark sauren Kationenaustauscher (H-Form) und einem schwach basischen Anionenaustauscher (OH-Form) entsalzt. Den Eindampfungsrückstand untersuchten wir papierchromatographisch. Es konnten Xylose, Glucose und Fructose als Bausteine des Oligosaccharides festgestellt werden.

Da die Oligosaccharide 2, 3 und 4 in sehr kleinen Mengen vorhanden waren, verzichteten wir auf eine eingehende Untersuchung dieser Komponenten.

Die Oligosaccharide 1 und 2 konnten mit einer Chromatographiersäule von 60 cm Höhe und 3,4 cm Durchmesser noch besser angereichert werden. Eine saubere präparative Trennung der zwei Komponenten gelang an Whatmanpapier 3 MM mit Butanol-Dimethylformamid-Wasser 2 : 1 : 1⁴⁾. Auf einem Streifenchromatogramm konnte der Standort der beiden Oligosaccharide mit einem Raster¹⁶⁾ bestimmt werden. Das aus dem Oligosaccharid 1 entsprechende Papierstück schnitten wir aus dem Chromatogramm aus und extrahierten den Zucker

nach der Methode von *Dent*¹⁷⁾. Das extrahierte Oligosaccharid hydrolysierten wir in einer 1n H₂SO₄-Lösung 2 Stunden im siedenden Wasserbad. Die papierchromatographische Untersuchung ergab, dass das Oligosaccharid aus Xylose und Glucose bestand. Da die Oligosaccharide 1 und 2 fast gleiche R_f-Werte aufwiesen wie Maltose und etwas grösser als Lactose, konnten wir annehmen, dass es sich um Disaccharide handelt. Da beide Disaccharide reduzierend sind, muss die glycosidische Hydroxylgruppe des einen Bausteins mit einer alkoholischen Hydroxylgruppe des andern Bausteins verbunden sein. Die Konstitution des Disaccharides 1 wird später ermittelt. Es scheint, dass hier ein ähnlicher Zucker wie Primverose (6-Xylosido-glucose) vorliegt.

Versuche ergaben, dass beide Disaccharide bei einem pH-Wert von ca. 2 und bei Siedetemperatur viel langsamer hydrolysiert werden als Saccharose. Diesen Unterschied in der Hydrolysierbarkeit nützten wir aus, um das Disaccharid 1 in grösseren Mengen zu gewinnen.

300 g refraktometrisch bestimmter Zucker aus Karuben wurde zu 1 Liter aufgelöst und mit H₂SO₄ bis zu einem pH-Wert von 1,9 versetzt. Wir hydrolysierten das Zuckergemisch im siedenden Wasserbad während 1 Stunde. Der Säureüberschuss wurde mit Ba(OH)₂ ausgefällt und das Hydrolysat filtriert. Wir konnten die Disaccharide 1 und 2 durch Säulenchromatographie (Säule 6,5 cm Durchmesser und 70 cm Höhe) anreichern. In den ersten Disaccharidfraktionen konnte noch nicht hydrolysierte Saccharose nachgewiesen werden. Diese Fraktionen wurden deshalb nochmals schonend hydrolysiert und die nicht hydrolysierten Disaccharide 1 und 2 durch eine weitere säulenchromatographische Trennung gewonnen.

Alle Fraktionen, in denen nur noch die Disaccharide 1 und 2 papierchromatographisch nachgewiesen werden konnten, wurden mit schwach sauren und schwach basischen Ionenaustauschern entsalzt und zu einem Sirup eingedampft. Die Ausbeute betrug 23,7 g leicht gelblichen Sirup, in dem das Disaccharid 1 den grössten Anteil ausmachte, und 0,5 g Sirup aus den Endfraktionen, in denen das Disaccharid 2 stärker angereichert war. Durch langsame Eindampfung bei Zimmertemperatur kristallisierte das Disaccharid 1 in rhombischen Plättchen. Die papierchromatographische Prüfung der isolierten Kristalle ergab, dass diese durch das Disaccharid 2 nicht verunreinigt waren. Die quantitative Mikroanalyse des Hydrolysates aus den Zuckerkrystallen nach *Somogyi*²⁰⁾ bestätigte, dass das Disaccharid aus Glucose und Xylose besteht (bestimmt: 49,6 Mol.-% Glucose und 50,4 Mol.-% Xylose). Das Disaccharid hat demnach die Bruttoformel C₁₁H₂₀O₁₀.

Die Mikroanalyse *) der Disaccharidkristalle ergab folgende Resultate:

| | % C | % H | % O | % Total |
|--|-------|------|-------|---------|
| Analyse | 42,30 | 6,50 | 51,01 | 99,81 |
| Berechnet (C ₁₁ H ₂₀ O ₁₀) | 42,30 | 6,46 | 51,24 | 100 |
| Analysenrückstand 0, %N 0. | | | | |

*) Ausgeführt von *A. Bernhardt*, Mikroanalytisches Laboratorium im Max-Planck-Institut, Mülheim (Ruhr).

III. Quantitative Bestimmung der Zuckerkomponenten

Die Zuckerbestimmungen wurden nach der Methode von *Somogyi* ¹⁹⁾²⁰⁾²¹⁾ durchgeführt.

Aus einem Muster Flüssigzucker stellten wir eine Lösung von 49,2⁰ Bx her. 3,4502 g dieser Lösung ergänzten wir mit Wasser in einem Kölbchen mit Glasstopfen auf 51,005 g. 229 mg dieser Lösung wurden auf eine 12 cm lange Startlinie auf Whatmanpapier Nr. 1 gleichmässig aufgetragen. Um den Verlauf der Trennungsfrent zu kontrollieren, trugen wir auf der Startlinie Ribose auf. Ribose hat in dem verwendeten Fliessmittel Butanol-Aethanol-Wasser einen grösseren R_f-Wert als alle übrigen im Zuckergemisch vorhandenen Zucker. Die Fliesszeit des Chromatogramms betrug 6 Tage. Zur Bestimmung des Standortes und der Trennung der Zucker schnitten wir aus der Mitte des Papierchromatogrammes einen 2 cm breiten Streifen aus und entwickelten ihn mit Anilinphthalat. Wir kontrollierten den Verlauf der Front, indem wir die Ribose enthaltenden Querstreifen ausschnitten und entwickelten. Xylose, Fructose, Glucose und Saccharose waren auf dem Chromatogramm gut getrennt. Diese Zucker konnten einzeln aus dem Papier ausgewaschen und bestimmt werden.

Die beiden Disaccharide waren von Saccharose ebenfalls gut getrennt. Der Unterschied der R_f-Werte der beiden unbekanntem Disaccharide war jedoch so gering, dass mit diesem Fliessmittel keine genügende Trennung erreicht würde. Wir extrahierten und hydrolysierten sie deshalb zusammen. Die Grösse und Farbintensität der Flecken zeigt, dass das Disaccharid mit dem grösseren R_f-Wert in grösseren Mengen vorhanden ist als dasjenige mit dem kleineren R_f-Wert.

Die zur Bestimmung gelangende Zuckermenge lässt sich wie folgt berechnen:

$$\frac{3,4502 \text{ g} \cdot 0,492 \text{ g} \cdot 0,229 \cdot 10 \text{ cm}}{51,005 \text{ g} \cdot 12 \text{ cm}} = 6,353 \text{ mg}$$

Die refraktometrisch bestimmte Zuckermenge betrug somit 6,353 mg. Es wurden nach der Methode von *Somogyi* 6,469 mg bestimmt. Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2
Zusammensetzung des Zuckersirupes aus Karuben

| Zuckerart | Bestimmte Zuckermenge mg | % |
|-------------------------|-----------------------------|-------|
| Xylose | 0,1506 | 2,33 |
| Fructose | 1,0927 | 16,89 |
| Glucose | 1,2231 | 18,91 |
| Saccharose | 3,4030 | 52,60 |
| Disaccharide 1 und 2 *) | 0,6002 | 9,28 |

*) Bestimmt als Disaccharide aus Glucose und Xylose.

Zusammenfassung

Die Zusammensetzung des Zuckersirups aus Karuben wurde qualitativ und quantitativ untersucht. Es konnten Xylose (2,3 ‰), Fructose (16,9 ‰), Glucose (18,9 ‰), Saccharose (52,6 ‰) und zwei reduzierende Disaccharide (9,3 ‰) unbekannter Konstitution festgestellt werden. Ein unbekanntes Disaccharid, dessen Bausteine Xylose und Glucose sind, wurde angereichert und kristallisiert.

Résumé

Examen qualitatif et quantitatif du sirop sucré provenant des caroubes. On y a trouvé du xylose (2,3 ‰), du fructose (16,9 ‰), du glucose (18,9 ‰), du saccharose (52,6 ‰) et deux disaccharides réducteurs (9,3 ‰) de constitution inconnue. On a pu isoler et cristalliser un disaccharide inconnu dont les constituants sont le xylose et le glycose.

Summary

Qualitative and quantitative examination of carobs syrup. This syrup was found to contain xylose, fructose, glucose, saccharose (52,6 ‰), and two unknown reducing disaccharides, one of which being composed of xylose and glucose.

Literatur

- 1) *Cramer, Fr.*, Papierchromatographie, Weinheim (1953)
- 2) *Hirst, E. L.* und *Jones, J. K. N.*, Discuss. Faraday Soc. **7**, 271 (1949)
- 3) *Patridge, S. M.*, Nature (London) **164**, 443 (1949)
- 4) *Cramer, Fr.*, Papierchromatographie, Weinheim (1958)
- 5) *Whistler, R. L.* und *Smart, C. L.*, Polysaccharid Chemistry, New York (1953)
- 6) — und *Conrad, H. E.*, Am. Soc. **76**, 1673 (1954)
- 7) — und *Durso, D. E.*, Am. Soc. **72**, 677 (1950)
- 8) — — Am. Soc. **74**, 5140 (1952)
- 9) — — Am. Soc. **73**, 4189 (1950)
- 10) — und *Hickson, J. L.*, Am. Soc. **76**, 1671 (1954)
- 11) — und *Smith, C. G.*, Am. Soc. **74**, 3795 (1952)
- 12) — und *Tu, C. C.*, Am. Soc. **74**, 3609 (1952)
- 13) — — Am. Soc. **73**, 1389 (1953)
- 14) — — Am. Soc. **75**, 645 (1953)
- 15) — und *Stein, J. Z.*, Am. Soc. **73**, 4187 (1951)
- 16) *Boissonas, R.*, Helv. Chim. Acta **33**, 1972 (1950)
- 17) *Dent, C. E.*, *Stepka, W.* und *Steward, F. C.*, Nature (London) **160**, 682 (1947)
- 18) *Zimmermann, G.* und *Nehring, K.*, Angew. Chem. **63**, 556 (1951)
- 19) *Flood, A. E.*, *Hirst, E. L.* und *Jones, J. K. N.*, J. chem. Soc. (London) (1948) 1979
- 20) *Somogyi, M.*, J. biol. Chemistry **160**, 61 (1945)
- 21) A.O.A.C. 551 (1955)