

## **Veränderungen des Reduktionswertes bei Anthocyane enthaltenden Konserven**

Von

**K. HEINTZE**

*Mitteilung aus der Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung, Karlsruhe*

*(Eingegangen am 25. Juli 1958)*

Bei der Untersuchung von Obst- und Gemüsekonserven auf ihren Vitamin C-Gehalt sind nach einiger Lagerzeit von uns Reduktionswerte gefunden worden, die nicht ohne weiteres erklärbar sind, weil sie die im Laufe der Zeit zu erwartenden niedrigeren Werte und zuweilen selbst die Ausgangswerte übersteigen. Da nicht

anzunehmen ist, daß in totem oder in seinen Lebensäußerungen durch Kälte eingeschränktem Material Ascorbinsäure synthetisiert wird, mußte nach einer anderen Ursache für die gefundenen Werte gesucht werden.

Das Vitamin C besitzt als herausragende chemische Eigenschaft ein starkes Reduktionsvermögen, das auf die im Molekül der L-Ascorbinsäure enthaltene Endiolgruppe zurückzuführen ist. Bei den fast ausschließlich angewandten chemischen Bestimmungsmethoden der Ascorbinsäure bedient man sich dieser Reduktionseigenschaft. Das von uns verwendete 2,6-Dichlorphenolindophenol wird hierbei zu der farblosen Leukobase reduziert. Die Ascorbinsäure geht dabei in die oxydierte Form der Dehydro-Ascorbinsäure über. Diese kann dann wiederum durch  $H_2S$  zu Ascorbinsäure reduziert werden. Auch im menschlichen Körper ist eine Reduktion möglich, weswegen die Dehydroascorbinsäure als noch physiologisch wirksam angesehen wird.

Tabelle 1. *Veränderungen des Vitamin C-Gehaltes bei Rot- und Weißkraut*

Krautart	Vitamin C-Gehalt je 100 g nach			
	0	1	3	6
	Monate Lagerung bei 0° C in			
	mg	mg	mg	mg
Rotkraut . . . . .	88,3	98,6	146,5	88,0
Weißkraut . . . . .	74,5	73,0	50,5	46,0

Tabelle 2. *Veränderungen des Vitamin C-Gehaltes bei Brombeeren und Johannisbeeren*

	Vitamin C-Gehalt je 100 g nach				
	0	3	6	9	12
	Monate Lagerung bei -18° C in				
	mg	mg	mg	mg	mg
Brombeeren	15,9	17,0	18,6	11,7	5,7
Brombeermarmelade, gelagert bei +15° C . .	19,6	11,2	15,0	20,1	8,6
Johannisbeeren . .	160,0	183,5	195,0	—	—

Vitamin C ist in vielen Gemüsen und Früchten vorhanden, in einigen — z. B. Beeren und Citrusfrüchten — in beträchtlicher Höhe. Es hat sich im Laufe der Entwicklung der verschiedenen Konservierungsmethoden gezeigt, daß die Ascorbinsäure nicht nur für sich physiologisch ein sehr wichtiger Stoff ist, sondern daß sie physiologisch und technologisch für viele Zubereitungsarten mit Vorteil eingesetzt werden kann. So wird einerseits zur Verbesserung der biologischen Wertigkeit von Obstprodukten wie Obstkonserven, Obstsaften und Marmeladen eine Vitaminanreicherung durch Hinzufügen von synthetischer Ascorbinsäure empfohlen<sup>1</sup>. Andererseits ist bei technischen Prozessen ein Hinzufügen von Ascorbinsäure angezeigt, um Bräunungsprozesse bei Gefrierkonserven oder Geschmacksverschlechterungen, z. B. bei Wein, zu verhindern<sup>2</sup>.

Die Wirkungsweise der Ascorbinsäure bei der Verhinderung von fermentativen Bräunungsreaktionen ist durch die Arbeiten von SZENT-GYÖRGY, MAPSON und GODDARD u. a. einigermaßen klargestellt. Sie verhindert im lebenden, noch fermentaktiven Gewebe die Ausbildung der chinoiden Form der Polyphenole und damit die Bildung der braungefärbten Polymeren<sup>3</sup>. Es ist jedoch wenig bekannt, was passiert, wenn die Ascorbinsäure Erzeugnissen wie Marmeladen, Obstkonserven oder Fruchtsäften beigegeben wird, deren Fermente durch Hitzeeinwirkung inaktiviert worden sind, oder Gefrierprodukten, deren Fermenttätigkeit vorübergehend stillgelegt worden ist. Man nimmt an, daß die Ascorbinsäure durch den vorhandenen Sauerstoff langsam zur Dehydroascorbinsäure und weiter zur Diketogulonsäure bis zur Treon- und Oxalsäure abgebaut wird. Auch diese Stoffe, z. B. die Diketogulonsäure, ergeben höhere Reduktionswerte, ohne aber physiologisch wirksam zu sein. Diese Abbauprodukte bilden mit Aminosäuren je nach Reaktionslage braungefärbte Verbindungen, die als Melanoidine bekannt sind und die ebenfalls reduzierende Substanzen bilden können<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> MEHLITZ, A.: *Industr. Obst- u. Gemüseverwert.* **39**, 3 u. 18 (1954).

<sup>2</sup> BAUERNFEIND, J. C., u. G. F. SIEMERS: *Quick Frozen Foods* **7**, 46 u. 60 (1945); *Food Ind.* **17**, 745—746 (1945); *Food Products J.* **26**, 4—7 (1946); **27**, 68—71 (1947). — LOUTFI, S. E., C. L. BEDFORD u. W. F. ROBERTSON: *Quick Frozen Foods* **14**, 55—57 (1952).

<sup>3</sup> SZENT-GYÖRGY, A.: *J. biol. Chem.* **90**, 384 (1931). — MAPSON, L. W., u. D. R. GODDARD: *Biochem. J.* **49**, 492 (1951). — CONN, E. E., u. B. VERNESLAND: *J. biol. Chem.* **192**, 17 (1951).

<sup>4</sup> HODGE, E.: *Agric. Food Chem.* **1**, Nr. 15, 928 (1953).

Neben diesen schon länger bekannten chemischen Reaktionen, die aber in unserem Falle keine große Rolle spielen, da in Parallelversuchen keine Reduktionswerte auftreten, die von diesen Stoffen herrühren können, bilden anscheinend Abbauprodukte der Ascorbinsäure mit den sehr häufig in Lebensmitteln vorkommenden Polyphenolen wichtige Verbindungen bzw. Umlagerungen.

### Eigene Versuchsergebnisse

Auffallend in unseren Versuchen war, daß nur die lebhaft gefärbten, also anthocyanhaltigen Lebensmittel nach einiger Lagerzeit einen erhöhten Titrationswert zeigten. Pflanzliche Produkte gleicher Art, die sich durch ihre Pigmente unterschieden, wie z. B. Weiß- und Rotkohl, zeigten nach gewissen Lagerzeiten ohne oder nach Zugabe von Ascorbinsäure ganz verschiedene Reduktionswerte (Tab. 1, 2 u. 3).

Man muß also annehmen, daß dieser Unterschied auf Veränderungen am Anthocyan-Molekül selbst zurückzuführen ist. Modellversuche mit Malvin führten zu gleichem Ergebnis. Zunächst erschien es naheliegend anzunehmen, daß die beiden o-ständigen OH-Gruppen des B-Ringes im Anthocyanmolekül bei der Titration mit erfaßt werden, und das könnte den erhöhten Wert erklären. Wir setzten deshalb den Versuch mit analog gebauten Substanzen an, die im B-Ring die gleiche Konfiguration aufweisen wie z. B. das Anthocyan Cyanidin. Wir verwendeten dafür das Rutin, mit dem folgende Ergebnisse erzielt wurden (Tab. 4).

Es zeigten sich keine erhöhten Reduktionswerte. Die Gruppierung im B-Ring konnte also nicht für die Erhöhung verantwortlich gemacht werden. Solche Polyphenole, welche im B-Ring 2 o-ständige OH-Gruppen haben, können reduzierend wirken, indem sie unter Abgabe von 2 H-Atomen in die o-chinoide Form übergehen. Aber das Redox-Potential dieses Vorgangs liegt so hoch, daß es 2,6-Dichlorphenolindophenol nicht reduzieren kann, wohl aber Oxydationsmittel, deren Redoxpotential höher liegt, wie z. B. Jod- oder Permanganatlösung.

Es ist ohne weiteres verständlich, daß das Brenzcatechin ein sehr hohes Redoxpotential hat. Die Dehydrierung zum o-Chinon bedeutet die Aufhebung der aromatischen Mesomerie, d. h. die Umwandlung des energiearmen aromatischen Systems aus sechs cyclisch-konjugierten  $\pi$ -Elektronen in das energiereichere chinoide, nur vier  $\pi$ -Elektronen im Ring enthaltende System. Die aromatische Mesomerie „schützt“ also das Brenzcatechin vor Dehydrierung und verlangsamt seine Oxydation<sup>1</sup>.

Tabelle 3. Veränderungen des Vitamin C-Gehaltes eines Butanol-Brombeereextraktes, dem je 100 g 50 mg kristallisierte Ascorbinsäure zugesetzt war

Vitamin C-Gehalt je 100 g nach						
0	1	2	3	4	7	15
Monate Lagerung bei $-18^{\circ}$ C in						
mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
44,4	49,3	52,0	52,8	54,0	52,0	42,2

Tabelle 4. Veränderungen des Vitamin C-Gehaltes einer 0,15%igen Rutinlösung, der je 100 g 50 mg kristallisierte Ascorbinsäure zugesetzt war

Vitamin C-Gehalt je 100 g nach					
0	1/4	1	3	6	12
Monate Lagerung bei $-18^{\circ}$ C in					
mg	mg	mg	mg	mg	mg
44,6	36,5	29,3	20,8	21,6	20,5

<sup>1</sup> EULER, H. V., u. B. EISTERT: Chemie und Biochemie der Reduktone und Reduktonate. Stuttgart: Ferdinand Enke 1957.

*Strukturelle Veränderungen am Anthocyanmolekül als Erklärung der erhöhten Reduktionswerte*

Es müssen demnach bei diesen Veränderungen am Anthocyanmolekül Stoffe entstehen, deren Redoxpotential in der Nähe des Redoxpotentials der Ascorbinsäure liegt. Solche Stoffe enthalten in ihrem Molekül eine Endiol-Gruppe, die sowohl bei der Ascorbinsäure selbst als auch bei einer Reihe sie vortäuschender Verbindungen (Reduktone) anzutreffen

Tabelle 5. Normalpotentiale wichtiger Redoxsysteme (in Volt)

Mn <sup>++</sup> / MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+1,52
Brenzcatechin / O-Chinin	+0,792
Fe <sup>++</sup> / Fe <sup>+++</sup>	+0,75
Hydrochinon / p-Chinin	+0,699
2 J <sup>-</sup> / J <sub>2</sub>	+0,58
Cytochrom a Fe <sup>++</sup> / Cytochrom a Fe <sup>+++</sup>	+0,29
Leukoform / 2,6 Dichlorphenol	+0,23
Sn <sup>++</sup> / Sn <sup>++++</sup>	+0,20
Ascorbinsäure / Dehydroascorbinsäure	+0,127
Cu <sup>+</sup> / Cu <sup>++</sup>	+0,17
H <sub>2</sub> / 2 H <sup>+</sup>	0
Cytochrom b Fe <sup>++</sup> / Cytochrom b Fe <sup>+++</sup>	-0,04
Sn / Sn <sup>++</sup>	-0,16
red. Riboflavin / ox. Riboflavin	-0,21
Cystein / Cystin	-0,33
S <sup>-</sup> / S	-0,51
Zn / Zn <sup>++</sup>	-0,76

sind. Dabei ist es nicht notwendig, daß die beiden OH-Gruppen an zwei durch eine Doppelbindung verbundene C-Atome gebunden sind, sondern sie können auch in der 1,4-Stellung zweier konjugierter Doppelbindungen stehen. Ebenso können sie nach dem Vinylogie-Prinzip von ANGELI auch durch einen Phenylrest getrennt sein.

Nun sind aber nur am aliphatischen Zwischenteil des Anthocyanmoleküls — dem Pyranring — leicht Ver-

änderungen möglich, während Eingriffe in die beiden aromatischen Benzolringe nur mit drastischen chemischen Mitteln durchführbar sind, wie sie keineswegs während der Lagerung unserer Konserven auftreten können.

Da aber unsere Ergebnisse eindeutig beweisen, daß bei der Lagerung anthocyanhaltiger Naturprodukte und der Modells substanz Malvin solche 2,6-Dichlorphenolindophenol reduzierende Stoffe entstanden sein müssen, während sie bei der Lagerung von anthocyanfreien Produkten nicht auftreten, werden wir zu dem Schluß gezwungen, daß am aliphatischen Mittelteil des Anthocyanmoleküls während der Lagerung chemische Veränderungen stattgefunden haben, die ein 2,6-Dichlorphenolindophenol reduzierendes und Ascorbinsäure vortäuschendes Molekül entstehen lassen. Dieses umgewandelte Anthocyanmolekül müßte als reduzierend wirkende Gruppe am Pyranring oder in Wechselwirkung mit diesem eine Endiol-Gruppe enthalten. Ein solches Umwandlungsprodukt des Anthocyanmoleküls mit derartig reduzierend wirkenden Eigenschaften, wie wir sie in unseren gelagerten Erzeugnissen feststellen konnten, wurde in der Literatur aber bisher nicht beschrieben. Es ist auch nicht leicht denkbar, wie es zu dieser Form kommen könnte, da eine direkte Oxydation unmöglich erscheint. Vielleicht ist jedoch eine Umwandlungsform dieses Moleküls einer Oxydation zugänglicher.

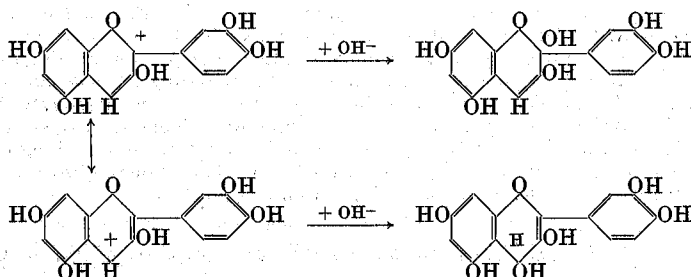
Die Anthocyane liegen in der intakten Pflanzenzelle als Kation vor. Man nimmt 4 mesomere Strukturen dieses Ions an. Wird aber der Zellverband gelöst, also die Zellwand diffundabel, oder tritt das Kation aus dem Zellinhalt aus, dann ändert es seine chemische Struktur je nach dem herrschenden p<sub>H</sub>-Bereich. Das Anthocyan-Kation ist nur in stark saurem p<sub>H</sub>-Bereich unterhalb p<sub>H</sub> 2 die vorherrschende Erscheinungsform des Anthocyanmoleküls. Im p<sub>H</sub>-Bereich oberhalb 2 steht das Anthocyan-Kation im reversiblen Gleichgewicht mit einer neutralen farblosen Molekülform der Leukobase, und zwar beträgt das Verhältnis Anthocyan-Kation : Leukobase nach LUKTON<sup>1</sup> (siehe folgende Tabelle).

<sup>1</sup> LUKTON, A., C. O. CHICHESTER u. G. MACHINNEY: Food Technol. 10, 427 (1956).

Diese Zahlen gelten allerdings nur für zerstörtes Gewebe, Preßsäfte und Modellösungen. Für die Anthocyanfarbstoffe im lebenden und unverletzten Gewebe scheinen außer dem  $p_H$ -Wert noch andere Faktoren maßgebend zu sein, um eine Ausbildung der Leukoform und damit ein Verblässen der Farbe zu verhindern. In unseren Lagerprodukten jedenfalls ist das reversible Gleichgewicht zwischen Kationform und Leukoform in Abhängigkeit vom  $p_H$ -Wert eindeutig gegeben.

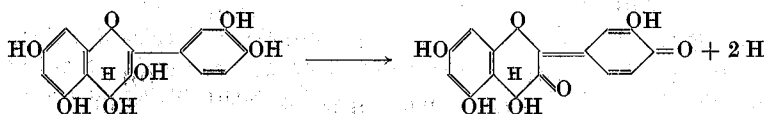
Die Umwandlung des Anthocyanankations in die Leukoform kann grundsätzlich auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen. I. Das Anthocyanankation neutralisiert sich durch Anlagerung eines negativ geladenen OH-Ions und geht somit in die neutrale, ungefärbte Leukoform über. Für die Stelle der Anlagerung im Anthocyanmolekül gibt es zwei Möglichkeiten, entsprechend den vier mesomeren Grenz-zuständen der Elektronenverteilung der beiden Oxonium- und der beiden Carbeniumstrukturen der Flavylumsalze. Die beiden mesomeren Formen der Oxoniumstruktur führen bei der Neutralisation ebenso wie die Carbeniumstruktur zu denselben Leukoformen.

bei $p_H$	Kation in %
1,25	98
2,70	64
3,05	46
3,25	36
3,55	23
3,8	14
4,3	5
4,5	3



Allerdings ist zu beachten, daß die mesomere Carbeniumstruktur I energetisch begünstigt ist und darum in dem mesomeren Gleichgewicht die häufigere Reaktionsmöglichkeit darstellt. Ebenso ist dabei für die Reaktionsweise des mesomeren Anthocyan-Kations von entscheidender Bedeutung, wie sich das reagierende OH-Ion dem Anthocyanmolekül räumlich nähert. Hieraus ist ersichtlich, daß sich bei der Neutralisation des Anthocyanankations durch Anlagerung von OH-Ionen zwei voneinander verschiedene Moleküle der Leukoform ergeben.

Die Leukoform II wird sich gegenüber der Leukoform I in vielleicht geringerer Menge bilden. Aber dieses Molekül beansprucht unser Interesse deshalb, weil man von ihm annehmen kann, daß es in der Lage ist, 2,6-Dichlorphenolindophenol zu reduzieren. Es vermag nämlich unter Abspaltung von 2 H-Atomen nicht nur in ein o-Chinon, sondern unter Mitwirkung der OH-Gruppe am C-Atom 3 des Pyranringes in ein energetisch viel leichter zu bildendes Parachinon überzugehen und damit reduzierend zu wirken. Diese Konfiguration besitzt gleichzeitig eine vinylen-homologe Endiolgruppe, bei der eine der beiden OH-Gruppen des B-Ringes über einen Phenylkern wirkt (Vinylogieprinzip von ANGELI).



Daß o-ständige OH-Gruppen unter Ausbildung von o-Chinonen 2,6-Dichlorphenolindophenol nicht innerhalb der bei der Vitamin C-Titration üblichen Zeit zu reduzieren vermögen, haben wir schon erwähnt. Ihr Redoxpotential liegt zu hoch. Anders ist es dagegen, wenn sich ein Parachinon bilden kann. Sein Bildungspotential liegt erheblich tiefer und wird durch bestimmte Substituenten und Molekülkonstitutionen noch erheblich weiter gesenkt, wie Beispiele an ähnlich gebauten Molekülen zeigen (Tab. 6).

Da die Leukobasenform der mesomeren Carbeniumstruktur II die Möglichkeit der Ausbildung eines Parachinons bietet und die im Molekül vorhandenen Substituenten sowie die Molekül-anordnung selbst eine weitere starke Erniedrigung des Bildungspotentials voraussehen lassen, ist es durchaus möglich, daß wir hier eine Umwandlungsform des Anthocyanmoleküls vor uns haben, die unter eigener Oxydation zu einem Parachinon 2,6-Dichlorphenolindophenol zu reduzieren und damit Ascorbinsäure vorzutauschen vermag. Ihre geringere Bildung gegenüber

der begünstigten Leukoform I gäbe eine Erklärung dafür, daß sie sich nur langsam im Laufe von Monaten in genügender Menge ansammeln und erst dann durch ihre Reduktionswirkung festgestellt werden kann.

Tabelle 6. Redoxpotentiale der Chinone und ihrer Derivate

	Potential Volt	Substituent	Potential-änderung Volt
o-Benzochinon	+0,792	—NH <sub>2</sub>	—0,210
p-Benzochinon	+0,699	—OH	—0,128
o-Naphthochinon	+0,555	—OCH <sub>3</sub>	—0,131
p-Naphthochinon	+0,470	—CH <sub>3</sub>	—0,076
Adrenalinchinon	+0,38	—Cl	+0,024
Anthrachinon	+0,154	—SO <sub>3</sub> Na	+0,069

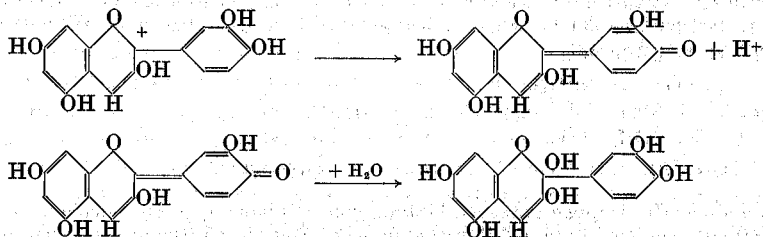
Überraschenderweise ist die von uns angenommene Form den Flavonolen äußerst ähnlich. Lediglich am C<sub>4</sub> steht bei letzteren statt einer OH-Gruppe eine Carbonyl-Gruppe. Doch dürfte diese Konstitution an C<sub>4</sub> mitbestimmend für die Möglichkeit der Ausbildung des angenommenen Reduktions sein. Flavonole reduzieren nach unseren Beobachtungen nicht direkt TILLMANN'S Reagens, jedoch sind nach Zusatz von Ascorbinsäure sofort über die zugesetzte Ascorbinsäure hinaus erhöhte Reduktionswerte festzustellen. Auf Grund dieser Konstitution ist es möglich, daß zwischen dem H-Atom der Hydroxylgruppe an C<sub>3</sub> eine Wasserstoffchelatbindung durch Anlagerung des Wasserstoffs an das einsame Elektronenpaar des Carbonylsauerstoffes am C<sub>4</sub> stattfindet, wodurch eine Dehydrierung des Gesamtmoleküls erschwert wird.

#### Einwirkung von intermediär entstandenem Wasserstoffperoxyd auf Anthocyane

Weiterhin scheint ein Weg über die von SILVERBLATT, ROBINSON und KING<sup>1</sup> und auch von uns beobachtete Bildung von Wasserstoffperoxyd beim Abbau von Ascorbinsäure in Gegenwart von Anthocyanen zu bestehen, um zu einer reduzierenden Form zu gelangen. Diese Art der Bildung von Reduktionen erscheint besonders bei einem höheren Gehalt an Ascorbinsäure möglich.

Außer durch Neutralisation des Anthocyanokations kann die farblose Leukoform noch auf anderem Wege gebildet werden. Das Anthocyanokation vermag nämlich unter Abstoßung eines Protons und unter Bildung einer gefärbten parachinoiden Form in ein neutrales Molekül überzugehen.

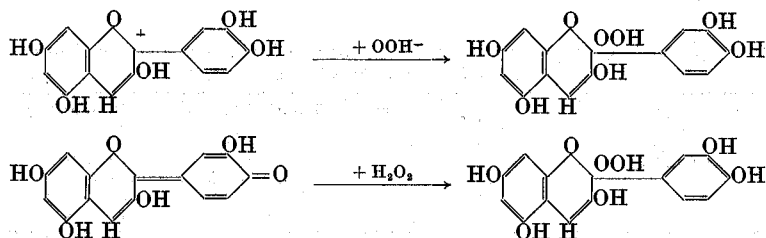
Diese parachinoide Form des Anthocyanmoleküls zeigt im Gegensatz zu dem roten Kation violette Farbtöne und ist unbeständig. Durch Anlagerung von Wasser geht sie ebenfalls in die farblose Leukoform über. Das Endprodukt ist in jedem Falle das gleiche.



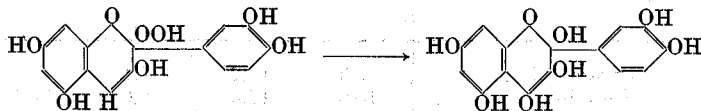
Wenden wir nun die vorher erwähnte Feststellung von SILVERBLATT, ROBINSON und KING der Bildung von Wasserstoffperoxyd bei der Lagerung von ascorbinsäurehaltigen Nahrungsmitteln auf die eben geschilderten Umwandlungsmöglichkeiten des Anthocyanokations an, so besteht die Möglichkeit, daß anstelle von Wasser Wasserstoffperoxyd mit dem Anthocyanokation reagiert. Wasserstoffperoxyd ist in die Ionen H<sup>+</sup> und OOH<sup>-</sup> dissoziiert. Das negativ geladene OOH-Ion kann nun mit den beiden mesomeren Carbeniumstrukturen des Anthocyanokations genauso reagieren wie das OH-Ion, wobei zu beachten ist, daß das Anthocyanokation sowohl gegenüber dem OOH-Ion als auch gegenüber dem bei unseren p<sub>H</sub>-Werten nur in geringer Zahl

<sup>1</sup> SILVERBLATT, ROBINSON u. KING: J. Amer. chem. Soc. 70, 3476 (1948).

vorhandenen OH-Ion mengenmäßig der weit überwiegende Reaktionspartner ist. Demnach ist eine Bildung von Anthocyan-Peroxyd durch Anlagerung am C-Atom 2 möglich, und wegen der größeren Wahrscheinlichkeit der mesomeren Carbeniumstruktur müssen wir dieser Reaktion den Vorrang geben. Aber auch durch Anlagerung von undissoziiertem Wasserstoffperoxyd anstelle von Wasser an die intermediär auftretende und unbeständige parachinoide Form gelangen wir unter Rückbildung des energetisch begünstigten aromatischen Benzolringes zu dem gleichen Anthocyanperoxyd.



Unter der Voraussetzung, daß dieses so gebildete Anthocyan-Peroxyd instabil ist und dazu neigt, unter Abspaltung von Sauerstoff in eine stabilere Form überzugehen, entstünden im Anthocyanmolekül selbst nascerende Sauerstoffatome, die für eine weitere Angriffsstelle im Molekül zur Verfügung stehen. Da wir zur Deutung unserer Titrationsergebnisse die Ausbildung einer reduzierend wirkenden Gruppe im umgewandelten Anthocyanmolekül voraussetzen müssen und andererseits, wie wir schon früher festgestellt haben, nur der aliphatische Pyranring Umwandlungsmöglichkeiten bietet, so werden wir zu dem Schluß gezwungen, daß sich das Sauerstoffatom am C-Atom 4 anlagert und mit dem dort bereits vorhandenen H-Atom eine OH-Gruppe bildet. Damit hätten wir an dem umgewandelten Anthocyanmolekül eine reduzierend wirkende und bei einer Titration mit 2,6-Dichlorphenolindophenol Ascorbinsäure vortäuschende Endiolgruppe, wie sie auch von EULER in einer ähnlichen Konfiguration in neuester Zeit beschrieben hat<sup>1</sup>.



Diese Deutung einer Umbildung eines Moleküls erklärt aber nicht ein Anwachsen des Reduktionswertes, sondern lediglich eine bessere Erhaltung desselben, da die Bildung des Wasserstoffperoxyds ja aus der Oxydation der Ascorbinsäure resultiert und die so entstandene Dehydro-Ascorbinsäure keine direkte Reduktionswirkung besitzt.

#### *Unterschiedliches Verhalten anthocyanhaltiger Produkte bei der Bestimmung von Gesamt-Vitamin C*

Die beiden beschriebenen Bildungsarten scheinen die bisher einzig mögliche Erklärung für die Entstehung reduzierender Formen zu sein. Daß es diese Formen aller Wahrscheinlichkeit nach gibt, dafür fanden wir einen weiteren indirekten Beweis. Bei der Bestimmung des Vitamin C ist es üblich, nicht nur den mit 2,6-Dichlorphenolindophenol direkt titrierten Wert als Vitamin C anzugeben. Es hat sich gezeigt, daß ein Teil der Ascorbinsäure oftmals schon oxydiert ist und in der Dehydroform vorliegt. Zu diesem Zweck reduziert man diese Diketo-Form mit  $\text{H}_2\text{S}$  und erhält so wieder die titrierbare Ascorbinsäure. Die im letzten Falle titrierte Menge ist also die Ascorbinsäure + die Dehydroascorbinsäure. Das Gesamt-Vitamin C ist demnach immer höher als der direkt titrierte Wert. Wenn unsere Theorie stimmt, daß ein Teil der Anthocyane während der Lagerung in eine reduzierende Substanz umgewandelt wird, dann dürfte das Gesamt-Vitamin C nicht höher, sondern tiefer

<sup>1</sup> EULER, H. v., u. H. HASSELQUIST: Justus Liebigs Ann. Chem. 604, 41—47 (1957).

liegen, da durch die Fällung mit Bleiacetat bei der Bestimmung des Gesamt-Vitamin C die Anthocyane mit ausgefällt werden. Tatsächlich ergaben alle bisher titrierten anthocyanhaltigen Konserven und die Modellversuche die paradoxe Tatsache, daß nach gewissen Lagerzeiten tiefere Gesamt-Vitamin C-Werte erhalten wurden anstatt höhere, wie das bei anderen nicht lebhaft gefärbten Obst- und Gemüsekonserven der Fall war.

Tabelle 7. Gegenüberstellung der Veränderungen des Vitamin C-Gehaltes und von Gesamt-Vitamin C bei Rot- und Weißkraut

Krautart	Gehalt an Vitamin C bzw. Gesamt-Vitamin C je 100 g			
	0	1	3	6
	Monate Lagerung bei 0° C in			
	mg	mg	mg	mg
Rotkraut, Gesamt-Vitamin C . . .	78,8	73,6	117,0	69,0
Vitamin C . . . . .	88,3	98,6	146,5	88,0
Weißkraut, Gesamt-Vitamin C . . .	74,0	73,0	50,5	46,0
Vitamin C . . . . .	74,5	73,0	50,5	46,0

Tabelle 8. Gegenüberstellung der Veränderungen des Vitamin C-Gehaltes und von Gesamt-Vitamin C verschiedener Obstarten

Obstart	Gehalt an Vitamin C bzw. Gesamt-Vitamin C je 100 g nach				
	0	3	6	9	12
	Monate Lagerung bei -18° C in				
	mg	mg	mg	mg	mg
Brombeeren Gesamt-Vitamin C .	12,3	12,2	9,1	7,2	3,4
Vitamin C . . . . .	15,9	17,0	18,6	11,7	5,7
Schwarze Gesamt-Vitamin C .	156,5	138,0	136,5	—	—
Johannisbeeren Vitamin C . . . . .	160,0	183,5	195,0	—	—
Äpfel Gesamt-Vitamin C .	14,4	8,9	4,5	3,5	0
Vitamin C . . . . .	4,3	2,7	1,2	1,1	0
Birnen Gesamt-Vitamin C .	4,5	2,1	2,3	—	0
Vitamin C . . . . .	2,9	1,7	1,1	—	0

Tabelle 9. Gegenüberstellung der Veränderungen des Vitamin C-Gehaltes und von Gesamt-Vitamin C eines Butanol-Brombeereextraktes mit 50 mg krist. Ascorbinsäure je 100 g

	Gehalt an Vitamin C bzw. Gesamt-Vitamin C je 100 g nach						
	0	1	2	3	4	7	15
	Monate Lagerung bei -18° C in						
	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
Gesamt-Vitamin C	44,4	43,2	43,6	42,4	38,5	44,0	41,2
Vitamin C . . . . .	44,4	49,3	52,0	52,8	54,0	52,0	42,2

Die von uns vermuteten Formen sind nicht beständig, und vielleicht haben sie sich aus diesem Grund bisher den Untersuchungen entzogen. Sie entstehen nicht plötzlich aus den Anthocyanen, sondern — wie die gezeigten Tabellen beweisen — als Folge einer stufenweisen Umwandlung des Anthocyanmoleküls. Ihre Form ist auch nicht stabil. Je nach Bedingung entstehen sie nach  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ jähriger Lagerung,



um nach etwa  $\frac{3}{4}$  oder 1 Jahr wieder zu verschwinden. Der Reduktionswert kann also, mit TILLMAN's Reagens festgestellt, nicht als Kriterium für die Güte oder als Vitamin C-Gehalt eines anthocyanhaltigen gelagerten Erzeugnisses gewertet werden. Bei beiden von uns angenommenen Umwandlungsformen ist noch die weitere Möglichkeit einer Umbildung zu braunen Substanzen gegeben.

#### *Zusammenfassung*

Lebensmittel, die Anthocyane enthalten, ergeben bei längerer Lagerung ( $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{3}{4}$  Jahr) als Gefrier- oder Dosenkonserve oder auch als Marmelade höhere Reduktionswerte als nicht anthocyanhaltige. Es konnten zwei mögliche Umwandlungswege der Anthocyanmoleküle aufgezeigt werden, welche zu Stoffen führen, die Dichlorphenolindophenol reduzieren können. Die eine Möglichkeit ist durch die verschiedenen mesomeren Carbeniumstrukturen des Anthocyan-Kations gegeben, die bei der Neutralisation mit OH-Ionen zu verschiedenen Leukoformen führen; die zweite durch Anlagerung von Hydroperoxyd an das Anthocyan-Kation. Dabei entsteht intermediär eine Peroxydverbindung, die bei ihrem Zerfall eine Oxydation am aliphatischen Mittelstück des Anthocyanmoleküls bewirkt, wodurch eine Endiol-Gruppe am Pyranring gebildet wird.