

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

GLIEDERUNG:

- I. Allgemeine Aspekte (Geschichtliches, Definition, usw.)

- II. Übersicht über die wichtigsten Vitamine

- III. Allgemeine physiologische Bedeutung

- IV. Fettlösliche und wasserlösliche Vitamine in Experimenten und ihre Eigenschaften
 - a) Vitamin A, D und E
 - b) Vitamin B₁, B₂, B₆, B₁₂, C

ÜBERSICHT ÜBER DIE EXPERIMENTE

- a) Fettlösliche Vitamine:
 - VERSUCH 1 und 2: VITAMIN A UND D IN LEBERTRAN
 - VERSUCH 3: VITAMIN E IN WIEZENKEIMÖL

- b) Wasserlösliche Vitamine
 - VERSUCH 4: THIAMIN - NACHWEIS IN HAFERFLOCKEN
 - VERSUCH 5: RIBOFLAVIN - NACHWEIS IN TROCKENHEFE
 - VERSUCH 6: COBALD - NACHWEIS IN VITAMIN B₁₂
 - VERSUCH 7: VITAMIN C ALS REDUKTIONSMITTEL
 - VERSUCH 8: QUANTITATIVE VITAMIN C-BESTIMMUNG EINER ZITRONE
 - VERSUCH 9: VITAMIN C ALS ANTIOXIDANS

(armen Dingel
WS 92/93

tth

I. GESCHICHTLICHES:

Der Begriff "VITAMIN" leitet sich ab von dem lateinischen Wort "VITA" = das Leben und dem Wort AMIN.

Diese Bezeichnung wurde von C.Funk geprägt, der 1912 aus Reiskleie den Antiberiberi-Faktor, sprich das Vitamin B₁, anreicherte und ihn als Amin identifizierte.

Schon bald wußte man allerdings, daß es sich bei den Vitaminen um eine Gruppe von organischen Verbindungen handelt, die sich in ihrer chemischen Struktur stark unterscheiden und nur wenige davon sind Amine.

Aus historischen Gründen hat man allerdings den Begriff "VITAMIN" beibehalten.

Auch die Bezeichnung der Vitamine mit Großbuchstaben hat hauptsächlich historische Gründe. Anfangs hatte man mit sehr viel weniger Vitaminfaktoren gerechnet, sodaß man bald neue Einteilungen vornehmen mußte und sie durch Hinzufügen von arabischen Ziffern ergänzte.

Allerdings konnte auch diese Systematik nicht lange durchhalten, als man herausfand, daß schon bezeichnete und als einheitlich angesehenen Vitamine in mehrer unterteilt werden mußten und, daß verschiedene Verbindungen, die zunächst als Vitamine eingeordnet wurden, dann doch keinen Vitamincharakter hatten.

Neue Forschungsergebnisse brachten die alte Nomenklatur immer wieder ins Wanken, sodaß man heute dazu übergegangen ist, die chemischen Bezeichnungen vorzuziehen.

DEFINITION:

Vitamine sind organische Verbindungen, die in der Ernährung von Tier und Mensch in sehr geringen Mengen als unentbehrliche Ergänzungsfaktoren zu den Hauptnährstoffen Eiweiß, Kohlenhydrate, Fette und den Mineralsalzen benötigt werden und vom tierischen und menschlichen Organismus nicht oder nicht in ausreichenden Mengen synthetisiert werden können.

Deshalb müssen sie regelmäßig mit der Nahrung selbst zugeführt werden oder als Vorstufe ("PROVITAMINE"), aus der der Körper sie dann selbst

Bei nicht ausreichender Versorgung mit einem Vitamin treten HYPO-VITAMINOSEN auf.

Fehlt ein Vitamin völlig, treten typische, krankhafte Mangelerscheinungen auf, die als AVITAMINOSEN bezeichnet werden.

Bekannte Avitaminosen sind Skorbut, Beriberi, Rachitis, Pellagra u.a.

Diese Mangelerscheinungen können meist durch Zufuhr des fehlenden Vitamins wieder behoben werden.

Eine Überdosierung kann zu HYPERVITAMINOSEN führen, was allerdings durch Nahrungsmittel kaum verursacht werden kann.

(Bei fettlöslichen Vitaminen A und D bekannt; Verzehr von Eisbar-leber bei Polarforschern)

Die Vitaminforschung hat ergeben, daß es zahlreiche lebensnotwendige Vitamine gibt, allerdings ist z.T. noch nicht geklärt, ob diese auch alle für eine bestimmte Tierart essentiell sind.

Vitamin C z.B. ist nicht essentiell für Hund, Kaninchen, Ratte und Maus, wohl aber für Mensch, Primaten und Meerschweinchen.

Die Abgrenzung der Vitamine gegen die ESSENTIELLEN AMINOSÄUREN, die ebenfalls vom Säugetierorganismus nicht selbst synthetisiert werden können, ist problematisch, jedoch werden sie im Allgemeinen nicht zu den Vitaminen gerechnet.

Dagegen bezeichnet man die höheren ungesättigten ESSENTIELLEN FETTSÄUREN häufig als VITAMIN F, was aber falsch ist, da sie in ihrer physiologischen Bedeutung den Vitaminen unähnlich sind. Sie stellen wohl hauptsächlich eine Vorstufe der Prostaglandine dar, wobei es sich um eine Gruppe hydroxylierter Fettsäuren handelt, die im Säugetierorganismus weit verbreitet sind und hormonähnliche Wirkung haben.

Pflanzen und die meisten Mikroorganismen können im Allgemeinen die für ihren Stoffwechsel benötigten Verbindungen aus geeigneten Kohlenstoff- und Stickstoff-Quellen selbst aufbauen.

Diese Fähigkeit hat der "höhere" Organismus von Tier und Mensch im Laufe der Stammesentwicklung -Evolution- jedoch in Folge von Gen-

utationen verloren und ist somit auf die Zufuhr dieser lebensnotwendigen Verbindungen von außen angewiesen.

ur in Einzelfällen, wie bei den Vitaminen A und D, kann der menschliche Organismus die als PROVITAMINE bezeichneten biologisch unwirksamen Vorstufen unmittelbar in Vitamine umwandeln.

Provitamin A=Carotinoide, v.a. β -Carotin,

Provitamin D:= Ergosterin = Provitamin D₂

= Dehydrocholesterin = Provitamin D₃)

außer durch die Nahrung erfolgt die Deckung des Vitaminbedarfs durch die Stoffwechselleistung der DARMBAKTERIEN, die den Vitamin-<-Bedarf des Menschen weitgehend decken.

II. ÜBERSICHT ÜBER DIE WICHTIGSTEN VITAMINE

Da die einzelnen Vitamine chemisch sehr unterschiedlichen Stoffklassen angehören, erfolgt ihre Unterteilung aufgrund ihrer Löslichkeit, also in FETTLÖSLICHE UND WASSERLÖSLICHE VITAMINE.

Diese Einteilung ist gleichzeitig ein Hinweis auf das Vorkommen der Vitamine in den verschiedenen Nahrungsmitteln und auf das Vorkommen und Verhalten im Organismus wie Resorption, Speicherung, sowie Transport- und Ausscheidungswege.

(siehe Folie, Tabelle)

Anmerkung:

PELLAGRA (ital. "pelle agra"= Rauhe Haut)

Diese Mangelkrankheit ist auf das Fehlen von Nicotinamid bzw. Nicotinsäure zurückzuführen, welches besonders in Hefe, Leber, Fleisch, Vollkornbrot usw. vorkommt.

Symptome: Dermatitis, Diarrhoe und Verlust der intellektuellen Fähigkeit (Demenz).

III. ALLGEMEINE PHYSIOLOGISCHE BEDEUTUNG

Vitamine sind keine Nahrungsstoffe wie Kohlenhydrate, Proteine und Fette, die ja bekanntlicherweise der Bereitstellung von chemischer Energie oder von Baustoffen dienen.

Chemie in der Schule: www.chids.de

Sie wirken auch nicht als Regulationsstoffe wie die Hormone.

Sie werden vielfach als organische BIOKATALYSATOREN bezeichnet, da sie schon in geringen Mengen Stoffwechselforgänge steuern, die lebensnotwendig sind, wie Nahrstoffaufbau, -umbau und -abbau, wie Resorption, Energiegewinnung und dergleichen.

Während die Vitamine i.d.R. kleinmolekulare Stoffe mit sehr unterschiedlicher chemischer Struktur sind und dementsprechend stark verschiedene physikalische Eigenschaften aufweisen, sind ENZYME, mit denen die Vitamine zu einem Wirkkomplex zusammentreten, großmolekulare Eiweißkörper, die sich physikalisch und chemisch weitgehend ähnlich verhalten.

Die raschen Fortschritte der Biochemie zeigten, daß Vitamine die eigentlichen Wirkgruppen der Enzyme sind, die mit ihrem Träger-eiweiß (APOENZYM) innig verbunden sein müssen. Sie bilden die PROSTHETISCHE GRUPPE der Enzyme oder sind Bestandteil von COENZYMEN.

(Diesen Zusammenhang verdeutlicht das Schema auf Folie .)

Einteilung der Vitamine aufgrund ihrer
LÖSLICHKEIT!
 (-> Hinweis auf Vorkommen in Nahrungsmitteln
 und auf das Vorkommen + Verhalten im
 Organismus)

Zuchstabe	Name	Mangel- krankheit
B ₁	<u>Thiamin</u>	Beriberi (Polyneuritis)
B ₂ -Komplex	• <u>Riboflavin</u> • Nicotinamid, Nicotinsäure • Folsäure • Pantothensäure	Dermatitis Pellagra megaloblastäre Anämie "burning fat"-Syndrom
B ₆	<u>Pyridoxal</u>	(unbekannt)
B ₁₂	<u>Cobalamin</u>	perniziöse Anämie
C	<u>Ascorbinsäure</u>	Skorbut
H	Biotin	sehr selten
A	<u>Retinol</u>	Nachtblindheit, Xerophthalmi.
D	<u>Calciferol</u>	Rachitis
E	<u>Tocopherol</u>	Muskelschwäche
K	<u>Menchinon</u>	verstopfte Blut-

ALLGEMEINE PHYSIOLOGISCHE BEDEUTUNG:

Bikatalysatoren -> steuern lebensnotwendige
 Stoffwechselvorgänge wie

- Nährstoffaufbau, -umbau und -abbau
- Resorption
- Energiegewinnung etc.

-> sind prosthetische Gruppen der Enzyme oder
 Bestandteile von Coenzymen

APROENZYM + COENZYM = HOLOENZYM

(hochmolekulares
 Eiweiß)

(niedermolekulare
 Wirkgruppe
 = prosthetische
 Gruppe)
 (VITAMINE)

(wirksames
 Gesamtenzym)

IV. FEIT- UND WASSERLÖSLICHE VITAMINE IN EXPERIMENTEN UND IHRE EIGENSCHAFTEN

a) VITAMIN A

Dieses fettlösliche Vitamin, XEROPHTOL oder KEROPHTOL genannt, gehört chemisch zu den Isoprenoidlipiden und ist formal ein aus 4 Isoprenresten aufgebauter Alkohol.

Man unterscheidet Vitamin A = RETINOL

und das Vitamin A = DEHYDRORETINOL,

das im aromatischen Ring zwischen den C-Atomen 3 und 4 eine zusätzliche konjugierte Doppelbindung besitzt.

(Struktur siehe Folie)

VORKOMMEN: vorwiegend in tierischen Produkten wie Eigelb, Lebertran, Milch, Butter und im Körperfett verschiedener Tiere

Vitamin A wird dem Säugetierorganismus entweder direkt mit der Nahrung zugeführt oder in der Leber aus dem in grünen Pflanzen und Früchten enthaltenen β -Carotin gebildet:

Das als Provitamin A fungierende β -Carotin wird durch oxidative Spaltung mit Hilfe eines speziellen Enzyms (β -Carotin-15,15'-dioxygenase) zu RETINAL gespalten (Vitamin A -aldehyd), welches durch die Alkoholdehydrogenase zu RETINOL reduziert wird.

Durch die enzymatisch katalysierte Veresterung des Retinols mit Fettsäuren (v.a. Palmitinsäure) entsteht die Speicherform des Retinols. Auf diese Weise kann Vitamin A mehrere Monate in der Leber gespeichert und bei Bedarf durch eine spezifische Esterase wieder gespalten und freigesetzt werden.

(vereinfachtes Schema siehe Folie)

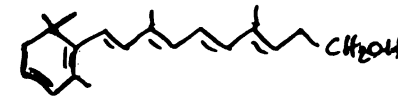
Wegen der Wasserunlöslichkeit des Retinols erfolgt der Transport im Blut durch die Bindung an -Globuline.

VITAMIN A

Retinol = Vitamin A₁



Dehydroretinol = Vitamin A₂

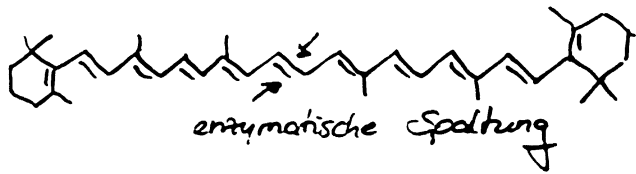


Isoprenoid-
lipide

VORKOMMEN: vorwiegend in tierischen Produkten wie Eigelb, Lebertran, Milch, Butter, ...

(Tagesbedarf 1,5-2mg [Erwachsene])

β-Carotin

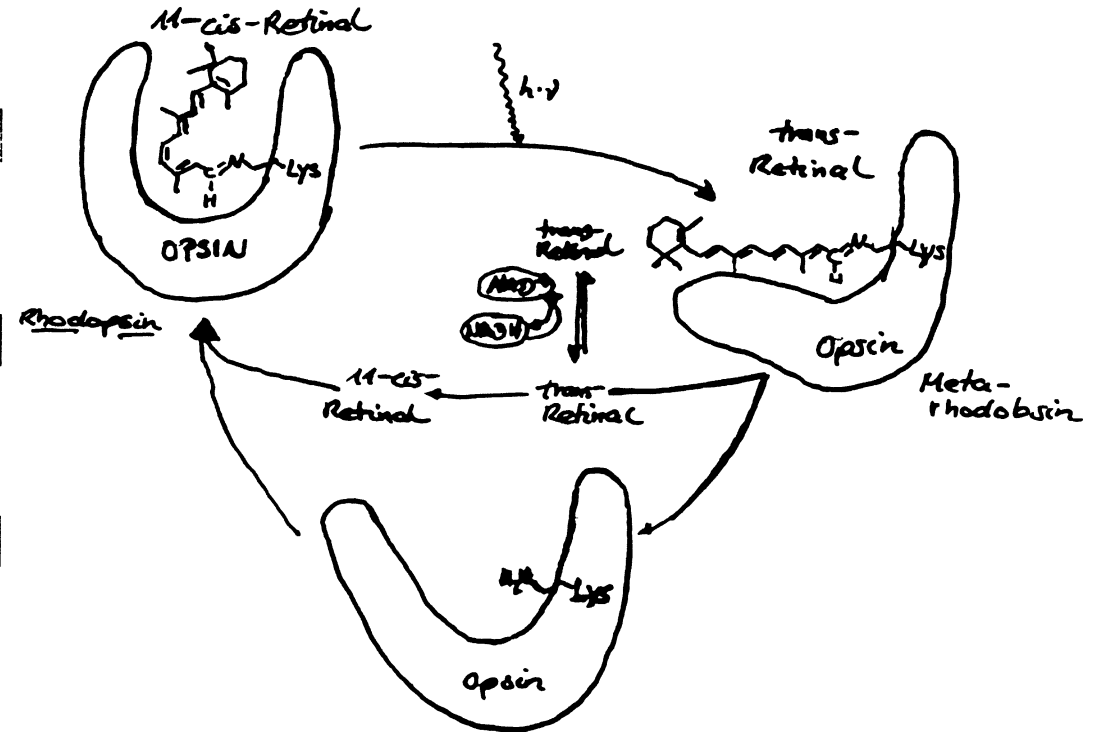


Provitamin A
 Enzym ↓ oxidative Spaltung
 Retinal
 Enzym ↓ Reduktion
 Retinol
 Enzym ↓ Veresterung mit Fettsäuren
 Speicherform d. Vitamin A

in der LEBER

• Transport des Retinols im Blut durch Bindung an α-Globuline!

- Vitamin A: Alkohole werden im Organismus leicht zu Aldehyd dehydriert (u.a. durch NAD^+).
- ⇒ diese sind Bestandteil des Sehpurpurs RHODOPSIN
- Vorgänge in d. Retina bisher einzige gut bekannte biochem. Funktionen d. VITAMIN A.



Mangelscheinungen:

- Nachtblindheit
- Xerophthalmie
- Störungen d. Körperwachstums

FUNKTION BEIM SEHVORGANG:

Vitamin A hat eine wichtige Funktion beim Sehvorgang. Es ist in Form des 11-cis-Retinals Bestandteil des Sehpurpurs RHODOPSIN: Aus Retinol entsteht in der Retine durch Dehydrierung und Isomerisierung 11-cis-Retinal, das mit dem Lysinrest des Proteins Opsin zum Aldimin kondensiert und so den Lichtrezeptor Rhodopsin bildet.

Bei Lichteinfall geht das Rhodopsin aus der 11-cis- in die all-trans-Form über, dem METARHODOPSIN, und wird nach einem Konfigurationswechsel im Proteinteil hydrolytisch zu RETINAL gespalten. Diese Vorgänge beeinflussen den Ionentransport sowie die Membranpotentiale in der Retina und bewirken, daß ein Impuls zum Sehnerv ausgelöst wird (= NERVALE ERREGUNG).

MANGELERSCHEINUNGEN: Nachtblindheit, Verhornung der Epithelzellen der Haut und Schleimhäute (Xerophthalmie) und Störungen des Körperwachstums

Der Tagesbedarf beträgt beim Erwachsenen 1,5 - 2 mg.

VERSUCH 1 UND 2: NACHWEIS VON VITAMIN A UND D IN LEBERTRAN

Geräte: braune Schliffflasche, Spatel, Filterpappeier, Pipette, Bunsenbrenner

Chemikalien: reines Chloroform, SbCl_3 , K_2CO_3 (trocken)

Lebertran aus der Apotheke: immer nur frisch verwenden, bei alten Tranen verläuft Reaktion schlecht oder langsam; Dorsch-Lebertran enthält 5000 I.E./g, Heilbutt 300000 I.E./g

CARR-PRICE-REAGENZ:

reines Chloroform über K_2CO_3 trocknen, 25g SbCl_3 in Reibschale zerkleinern und in 100 ml Chloroform lösen (evtl. Lösungsvorgang beschleunigen durch Erwärmen; Vorsicht: Chloroformdämpfe!); Aufbewahren des kaum haltbaren Reagenz in dunkler Flasche über neutralem H_2O_3 / besser immer frisch ansetzen

Versuchsdurchführung:

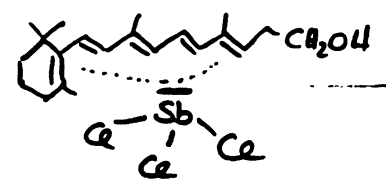
Wenige Tropfen Lebertran mit ca. 5 ml Chloroform verdünnen und im Reagenzglas mit 2ml Carr-Price-Reagenz versetzen. Um Reaktion zu beschleunigen kann über Bunsenbrennerflamme vorsichtig erwärmt werden.

Zunächst tritt eine intensive blauviolette Färbung: Vitamin A-Nachweis. Die Farbreaktion beruht auf der Ausbildung einer π -Elektronen-Akzeptor-Donator-Komplexes zwischen dem ausgeprägten Doppelbindungssystem des Vitamin A und der freien d-Orbitale des Antimons.

Bei weiterem Erwärmen klingt die Blaufärbung ab und es erfolgt ein Durchlaufen von Farbveränderungen über purpur, rot bis orange. Dies gilt als Nachweisreaktion für Vitamin D.

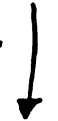
Lebertran

ARR-PRICE-REAGENZ: $SbCl_3$ in Chloroform gelöst



$\pi-e^-$ -Akzeptor -
Donator-Komplex

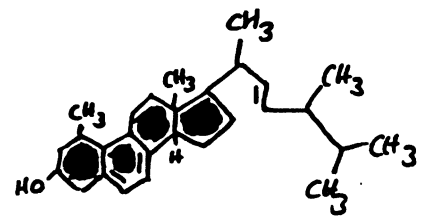
→ Blau-violette Färbung



grün-schwarze Färbung
(gilt als Nachweis für Vitamin D)

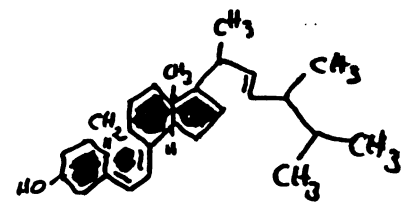
VITAMIN D

(Calciferol oder antirachitisches Vitamin)

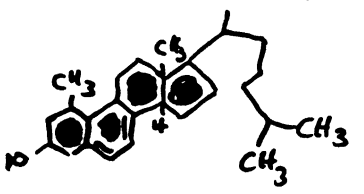


Ergosterin
(= Provitamin D_2)

$h\nu$

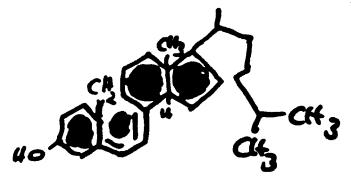


Ergocalciferol
(Vitamin D_2)



7-Dehydrocholesterin
(= Provitamin D_3)

$h\nu$



Cholecalciferol
(Vitamin D_3)

VITAMIN D:

(auch als CALCIFEROL oder ANTIRACHITISCHES VITAMIN bezeichnet)
Hierbei handelt es sich um eine Gruppe fettlöslicher Vitamine, die den Steroiden chemisch nahe stehen.

Allerdings stellen sie kein Vitamin im herkömmlichen Sinne dar, da sie im Organismus selbst gebildet werden können.

Gebildet wird Vitamin D aus den Provitaminen ERGOSTERIN (Provitamin D_2) und 7-DEHYDROCHOLESTERIN (Provitamin D_3). Diese befinden sich in den äußeren Hautschichten des Menschen und z.T. in der Leber, wo sie gespeichert werden.

Unter Einwirkung von UV-STRAHLUNG tritt eine photochemische Reaktion in Kraft, bei der die eigentlichen D-Vitamine ERGOCALCIFEROL (D_2) und CHOLECALCIFEROL (D_3) entstehen.

Dem zufolge kann ein Mangel an UV-Strahlung zu einer ungenügenden Produktion von Calciferol führen; vergleichbar mit dem Iod-Mangel, der zu einer unzureichenden Produktion des Schilddrüsenhormons führt.

Vitamin D hat eine wichtige Funktion im Kalzium-Stoffwechsel und fördert die Ca^{2+} -Resorption und die Mineralisierung der Knochen. Ein Mangel an Vitamin D verursacht die RACHITIS, auch "Englische Krankheit" genannt, die gekennzeichnet ist durch schwere Mineralisationsstörungen des Skelettsystems (Brüchigwerden der Knochen). Vitamin D-Uberschuß läßt den Ca^{2+} -Spiegel im Blut anateigen, sodaß es sogar bis zur Nierensteinbildung kommen kann und schließlich toxisch wirkt.

Vorkommen: v.a. in Lebertran, in Eigelb, Butter, Milch, Schweineleber und Speisepilze

Der Tagesbedarf liegt beim Mensch während der Wachstumsphase bei 0.1 mg, beim Erwachsenen bei 0.02 mg.

VITAMIN E

Es wird auch als TOCOPHEROL bezeichnet. Hierbei handelt es sich um eine Gruppe fettlöslicher Vitamine, die aus einem Chromanring mit einer isoprenoiden Seitenkette aufgebaut sind. Sie unterscheiden sich in Anzahl und Stellung der Methylgruppen am aromatischen Ring und werden als α, β, γ -Tocopherol usw. bezeichnet.

Von denen bisher 8 in ihrer chemische Struktur bekannten Tocopherolen ist das aus Weizenkeimöl isolierte α -Tocopherol der biologisch wichtigste Vertreter (Struktur siehe Folie).

Vitamin E wird ausschließlich in grünen Pflanzen gebildet; Tiere und Mensch sind also auf die Zufuhr mit der Nahrung angewiesen.

Die Tocopherole können leicht zu ihren entsprechenden Chinonen, den TOCOCHINONEN oxidiert werden. In dieser Form wirken sie als ANTI-OXIDANS und unterbinden die spontane Oxidation stark ungesättigter Fettsäuren. Man vermutet darin den wesentlichen Teil der biochemischen Wirkung.

(Weiterhin kommt Vitamin E wohl auch eine wichtige Funktion beim Elektronentransport in der Atmungskette zu.)

Darüber hinaus hat es noch eine Reihe weiterer Wirkungen, wobei der Wirkungsmechanismus jedoch noch unbekannt ist (Stand 1986).

Im Tierexperiment bewirkt Vitamin E-Mangel Fortpflanzungsstörungen und wird deshalb auch als Antisterilitätsfaktor der weiblichen Ratte bezeichnet.

Beim Menschen sind Mangelerscheinungen nicht eindeutig nachgewiesen worden. (In beschriebenen Fällen treten Muskelschwäche, usw. auf. Es gibt auch Hinweise auf ein vermehrtes Auftreten von Atherosklerose und koronarer Herzerkrankungen.)

Der Tagesbedarf liegt bei etwa 20 mg.

VERSUCH 3: VITAMIN E-NACHWEIS IN WEIZENKEIMÖL ALS TOCOPHEROLROT

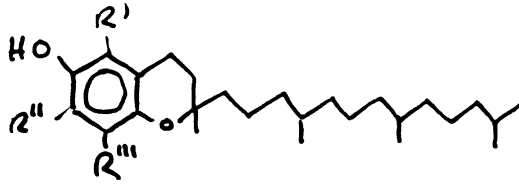
Geräte: Bunsenbrenner, Meßpipette, Siedesteine, RG-Klammer, RG-Ständer

Chemikalien: Weizenkeimöl (Apotheke), konz. HNO_3 , abs. Alkohol
1 ml Weizenkeimöl wird in einem Reagenzglas mit 10 ml abs. Alkohol aufgelöst. Dazu pipettiert man anschließend 1 ml konz. HNO_3 und gibt einige Siedesteinchen hinzu. Dieses Gemisch wird dann ca. 3 Minuten gekocht. Nach einer kurzen Abkühlzeit tritt eine rotbraune Färbung auf, deren Intensität dem Gehalt an Vitamin E entspricht.

Die Rotfärbung ist auf die Bildung von TOCOPHEROLROT zurückzuführen. Dabei wird das Tocopherol vom Nitryl-Kation oxidiert, wobei der Stickstoff aus der Ox.-Stufe +5 nach +3 reduziert wird. (Mechanismus siehe Folie)

Durch Elektronenverschiebung im Tocopherol entsteht ein PARACHINONIDES SYSTEM, welches rot erscheint.

VITAMIN E = Tocopherole



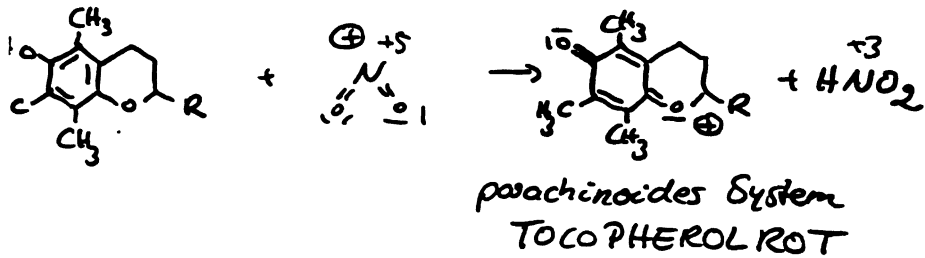
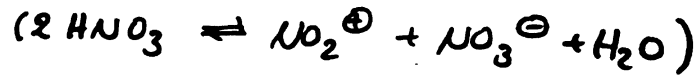
	R'	R''	R'''	Vorkommen
→ d-Tocopherol	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	Vollkorn
β-Tocopherol	-CH ₃	-H	-CH ₃	Weizenkeim
γ-Tocopherol	-CH ₃	-CH ₃	-H	Maisöl

→ Produktion ausschließlich von Pflanzen

Physiologische Bedeutung: **ANTIOXIDANS**

→ Verhindern spontane Peroxid-Bildung höherer ungesättigter Fettsäuren in den Membranlipiden

V3 Vitamin E in Weizenkeimöl



(Prinzip: Oxidation der Tocopherole zu den Tocodiononen)

b) VITAMIN B₁

Vitamin B₁ oder auch THIAMIN ist eines der am längsten bekannten Vitamine und ist, wie schon in der Einleitung erwähnt, der Anti-beriberi-Faktor.

Hierbei handelt es sich um ein wasserlösliches Vitamin, das chemisch aus einem Pyrimidinring besteht, der über eine Methylengruppe mit dem Stickstoff-Atom eines Thiazolringes (4-Methyl-5-hydroxyethylthiazol) verknüpft ist.

VORKOMMEN:

Vitamin B₁ ist in der Natur weit verbreitet und findet sich in allen tierischen und pflanzlichen Nahrungstoffen wie Getreide, Leber, Herz, Niere, Kartoffeln, Gemüse und in Hefen.

Vitamin B₁ wird im Organismus phosphoryliert und geht dabei in seine wirksame Form über, dem THIAMINPYROPHOSPHAT (TPP). Als solches ist es Coenzym der Decarboxylasen und Aldehydtransferasen und hat somit größte Bedeutung für den Kohlenhydratstoffwechsel.

(Es spielt bei der oxidativen Decarboxylierung der d-Ketoglutar-säure im Citratzyklus und der Brenztraubensäure beim KH-Abbau eine Rolle.)

Vitamin B₁-Mangel äußert sich durch neuritische Symptome und Herz-funktionsstörungen, welches typische Erscheinungen der komplexen Avitaminose BERIBERI sind.

Der Tagesbedarf liegt bei 1-2 mg.

VERSUCH 4: THIAMIN-NACHWEIS IN HAFERFLOCKEN (THIOCHROM-REAKTION)

Geräte: RG mit Stopfen, Schliffflasche (100 ml), Pipette, UV-Lampe, Waage, Meßzylinder (25 u. 100 ml), Meßpipetten (1 u. 10 ml) Reibschale, Erlenmeyerkolben (100 ml), Zentrifuge, Becherglas (100 ml), Bunsenbrenner, dest. Wasser

Chemikalien: Haferflocken, HCl (konz.), Methanol, i-Butanol, Kaliumhexacyanoferrat(III), NaOH-Plätzchen, dest. Wasser

Aus einfachen Haferflocken aus dem Haushalt wird ein Extrakt hergestellt, indem man ca. 5g davon in 20ml heißer 1% iger HCl (1 Teil HCl (konz.) + 34 Teile Aqua dest.) aufschlämmt und nach etwa einer halben Stunde zentrifugiert.

Zu einer Probe von 5ml des Überstandes gibt man 5ml eines 2:1-Gemisches von Methanol und 30% iger NaOH. Dazu kommt dann 1ml einer 1% igen Hexacyanoferrat-(III)-Lösung (1g in 100ml Aqua dest gelöst), dem eigentlichen Reagenz.

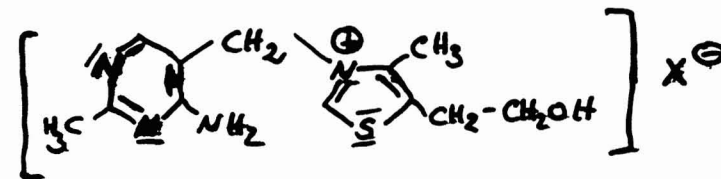
Dieser Ansatz wird dann 1 min gut geschüttelt, mit i-Butanol überschichtet und abermals geschüttelt. Im Dunkeln erkennt man dann im Strahl der UV-Lampe eine kräftige Blau-violette Fluoreszenz.

Die Reaktionsgleichung ist auf Folie zu finden.

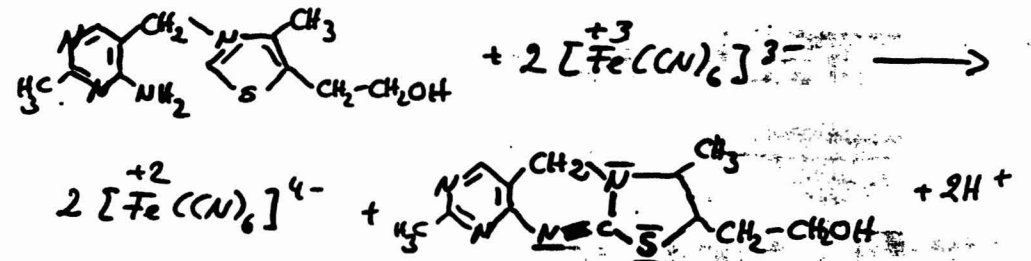
Durch Zugabe von Hexacyanoferrat findet eine Oxidation des Thiamins unter Reduktion des Fe(II) zum Fe(III) statt, welche einen sogenannten OXIDATIVEN RINGSCHLUSS des Thiaminmoleküls zum THIOCHROM zur Folge hat.

Durch Ausschütteln mit i-Butanol wird die Fluoreszenz des Thiochroms unter UV erkennbar. Sie ist auf das weit ausgedehnte konjugierte Doppelbindungssystem zurückzuführen, das durch den Ringschluss entstanden ist.

VITAMIN B₁ (Thiamin)



V4 Thiamin-Nachweis in Haferflocken (THIOCHROM-REAKTION)



blaue Fluoreszenz in alkoholischer Phase
= THIOCHROM

VITAMIN B₂-KOMPLEX

Als Vitamin B₂-Komplex wird eine Gruppe von Vitaminen bezeichnet, zu denen RIBOFLAVIN, FOLSAURE, NIKOTINSAURE und NIKOTINSAUREAMID sowie PANTOTHENSAURE gehören.

Das eigentliche Vitamin B₂, das RIBOFLAVIN, wurde 1933 von György, R. Kuhn und Th. Wagner-Jauregg aus Molke und Eiklar isoliert. (Daher auch die alte Bezeichnung LAKTOFLAVIN.)

Chemisch handelt es sich um das 7,8-Dimethyl-10-ribitylisoalloxazin (Struktur siehe Folie). Der Name RIBOFLAVIN ist seit 1937 üblich, da es sich formal um ein Derivat der Ribose handelt.

VORKOMMEN: in Hefe, Getreidekeime, Hülsenfrüchte, Leber, Niere, Milch und Käse

In den Zellen selbst liegt kein freies Riboflavin vor, da es stets an ein Flavoprotein gebunden ist. Dies kann entweder FMN (Flavinmononukleotid) oder FAD (Flavin-adenin-dinukleotid) als prosthetische Gruppe tragen-- FAD und FMN sind also Coenzyme der Flavinenzyme, an dessen Aufbau das Riboflavin beteiligt ist.

Sie sind für die Wasserstoffübertragung in der Atmungskette, der Dehydrierung der Fettsäuren, die oxidative Desaminierung von Aminosäuren und für weitere Redoxvorgänge unentbehrlich.

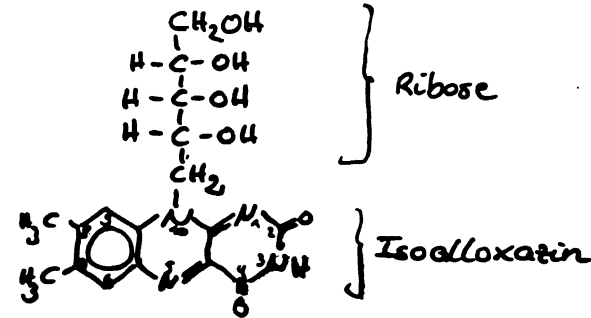
Bei Riboflavin-Mangel kommt es v.a. zu Wachstumsstörungen, Hautschäden und Haarausfall.

Der Tagesbedarf liegt bei 1.2 mg.

VITAMIN B₂ (RIBOFLAVIN)

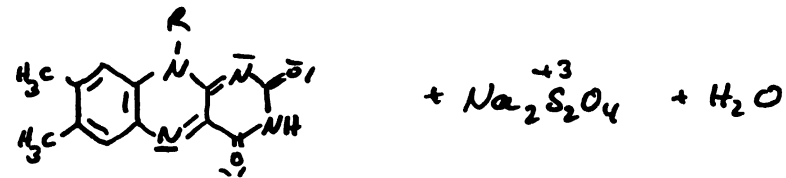
= eigentliches Vitamin B₂

1933 GYÖRGY, KUHN u. WAGNER-JAUREGG
Isolierung von "Lactoflavin" aus Molke + Eiklar

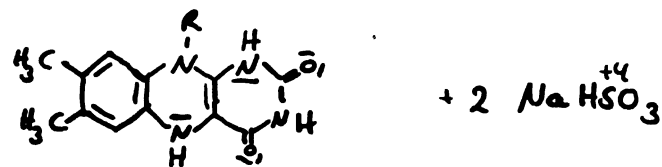


7,8-Dimethyl-10-ribitylisoalloxazin

V5 Riboflavin-Nachweis in Milch



gelbgrüne Fluoreszenz



Dihydro-Ribflavin
(keine Fluoreszenz)

VERSUCH 5: RIBOFLAVIN-NACHWEIS IN MILCH

Geräte: Reagenzglas, UV-LAMPE, Tropfpipette

Chemikalien: Milch (3,5%, pasteurisiert), Natriumdithionit, dest. Wasser

Milch ist das einzige Nahrungsmittel, welches Riboflavin in freier, ungebundener Form enthält. Normalmilch (3,5%, pasteurisiert) zeigt unter UV-Licht eine starke gelbgrüne Fluoreszenz, welche den Gehalt an Riboflavin anzeigt.

Diese Fluoreszenz wird hervorgerufen durch das konjugierte Elektronensystem im Isoalloxazin-Ring, welches durch Licht der Wellenlänge im UV-Bereich angeregt werden kann.

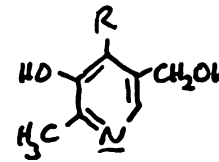
Durch Zutropfen einer verdünnten Natriumdithionit-Lösung verschwindet die Fluoreszenz schlagartig. Dabei wird das Riboflavin zur nicht fluoreszierenden Form reduziert. Dies geschieht durch HYDRIERUNG der Stickstoff-Atome im Isoalloxazin-Ring. Dabei verändert der Schwefel im Natriumdithionit seine Oxidationszahl von +3 nach +4 und wird zum Hydrogensulfit oxidiert.

Daß es sich bei diesem Vorgang um eine REVERSIBLE REAKTION handelt, zeigt der Versuch: durch Schütteln der fluoreszenzfreien Lösung an der Luft kann mit Hilfe des Luftsauerstoffs das Riboflavin wieder in seine fluoreszierende Ausgangsform zurückgeführt, d.h. oxidiert werden.

(Dieser Versuch erfolgt im dunklen Raum unter der UV-Lampe.)

VITAMIN B₆

Hierbei handelt es sich ebenfalls um eine Gruppe von wasserlöslichen Vitaminen. Zum Vitamin B₆-Komplex gehören:



Pyridoxin
(bzw. Pyridoxol)

R = CH₂OH

Pyridoxal

R = CHO

Pyridoxamin

R = CH₂NH₂

In allen drei Fällen handelt es sich um ein substituiertes Pyridinmolekül.

Als PYRIDOXALPHOSPHAT ist es eines der wichtigsten Coenzyme im Stoffwechsel der Aminosäuren und katalysiert v.a. Transaminasen, Decarboxylierungen und Eliminierungen. Es fördert weiterhin die Verwertung ungesättigter Fettsäuren und die Hämoglobinbildung über das Protoporphyrin.

Da VITAMIN B₆ in allen Grundnahrungsmitteln wie - Hefe, Milch, Weizen, Mais, Leber, Kartoffeln, Gemüse (grüner Paprika) - ausreichend vorhanden ist, sind beim Menschen kaum Mangelkrankungen bekannt.

Bei akutem Mangel können Blutarmut (mikrozytäre Anämie), Nervenkrämpfe und Lähmungen auftreten.

(Hypovitaminosen äußern sich in entzündlichen Haut- und Schleimhautveränderungen.)

Leider mußte ich im Rahmen meines Vortrages auf einen Pyridoxin-Nachweis aus Trockenhefe verzichten, da er aus unerfindlichen Gründen nie funktionierte.

VITAMIN B₁₂

Das Vitamin B₁₂ oder auch COBALAMIN genannt, steht in enger Beziehung zum Adenosyl-Cobalamin, das genau wie das Methyl-Cobalamin als COENZYM in der Zelle von Tier und Mensch vorkommt und eine wichtige Funktion bei Gruppenumlagerungsreaktionen spielt.

Cobalamine sind die wohl kompliziertesten Coenzyme, die die Natur erfunden hat, bzw. die uns bis heute bekannt sind.
(Struktur siehe Folie)

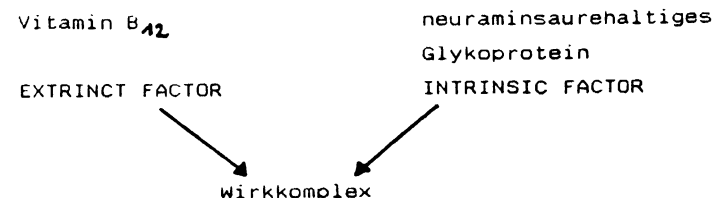
Es handelt sich um ein CORRIN-RINGSYSTEM, das sich aus vier Pyrroleinheiten zusammensetzt und viele Gruppen in sich trägt. Ähnliche Struktur ist vom Chlorophyll- oder Haminmolekül bekannt. Ein 5,6-Dimethylbenzimidazol ist nukleotidartig gebunden. Als Zentralatom fungiert das Co³⁺-Ion, das 6-fach koordiniert ist, wobei es u.a. Liganden wie CN⁻ und Cl⁻ haben kann.

VORKOMMEN: in tierischen Produkten wie Milch, Eigelb, Leber, und dergl.

Nur Mikroorganismen sind in der Lage, Vitamin B₁₂ zu produzieren, z.B. die der Magen-Darm-Flora der Wiederkäuer.

COBALAMIN ist der Antiperniziösa-Faktor. Schon geringe Mengen (wenige Mikrogramm) heilen die PERNIZIOSE ANAMIE, früher als "böartige Blutarmut" bezeichnet. Sie äußert sich beim Menschen durch einem starken Abfall der Erythrocytenzahl, welcher auf eine Reifestörung der roten Blutkörperchen zurückzuführen ist.

Die pernitiöse Anämie ist jedoch nicht Folge eines ernährungsbedingten Vitaminmangels, sondern eine Reifestörung:



Das Vitamin B₁₂ kann vom menschlichen Organismus nur resorbiert werden, wenn der sogenannte INTRINSIC FACTOR vorhanden ist, der normalerweise in der Magenschleimhaut gebildet wird. Hierbei handelt es sich um ein neuraminsaurehaltiges Glykoprotein, das mit dem Vitamin B₁₂ zu einem Wirkkomplex zusammentritt und nur in dieser Form im Darm resorbiert wird. Bei Patienten mit perniziöser Anämie fehlt dieser Faktor, sodaß es dadurch zum Vitamin B₁₂-Mangel kommt.

Tagesbedarf beim Menschen: 0.005 mg

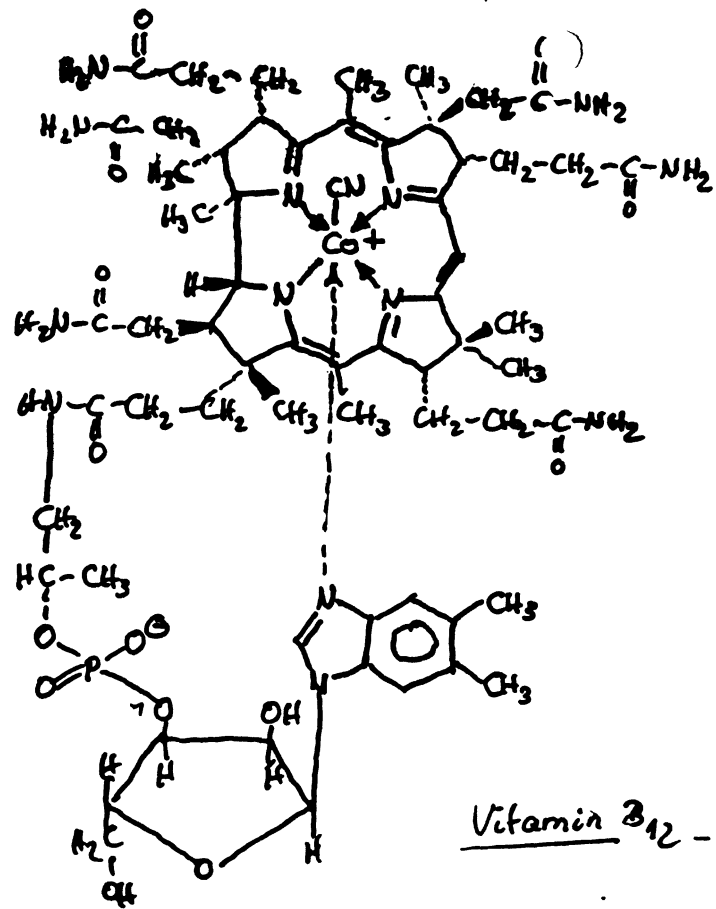
(Neuraminsäure = Polyhydroxyaminocarbonsäure)

VERSUCH 6: Co -NACHWEIS IN VITAMIN B₁₂

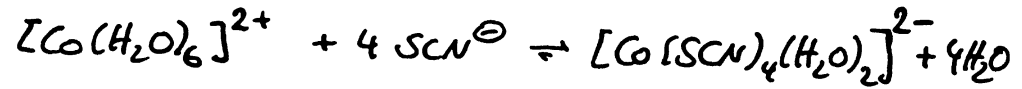
Geräte: Bunsenbrenner, Reagenzglas, Spatel

Chemikalien: Vitamin B₁₂ -Reinpräparat (Apotheke), Ammoniumrhodanid, dest. Wasser, Isobutylmethylketon

Eine Ampulle des Vitamin B₁₂-Präparates wird in ein RG gegeben und über der Bunsenbrennerflamme zur Trockne eingedampft. Dies ist notwendig, um das komplexe Molekül zu zerstören. Das Co²⁺-Ion bleibt als trockener Rückstand im RG zurück und wird nach kurzem Abkühlen in dest. Wasser aufgenommen. Zum Nachweis des Cobalts wird anschließend eine gut gehäufte Spatelspitze Ammoniumrhodanid

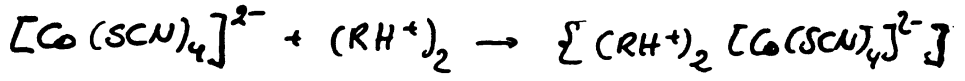


Vitamin B₁₂ -



Ausschütteln mit IBMK.

→ Koordinationswechsel!



protonisierte
Anionen

blauer Co-Komplex
in organ. Phase.

zugegeben. Dabei bildet sich der farblose Cobald-diaquo-tetra-rhodano-Komplex, der eine zweifach negative Ladung trägt. Durch Ausschütteln mit IBMK vollzieht sich ein Koordinationswechsel im Komplex, bei dem die beiden Wassermoleküle durch IBMK-Moleküle ersetzt werden. Der neue Komplex zeichnet sich durch eine intensiv blaue Farbe aus, die in der organischen Phase sichtbar wird. (Zusammenfassende Reaktionsgleichung siehe Folie)

VITAMIN C

Seit dem Mittelalter, der Zeit großer Entdeckungsfahrten auf See und militärischer Aktionen, ist SKORBUT als gefürchtete Krankheit bekannt, die unter Schiffsbesatzungen und Soldaten große Verluste forderte. Die Überlebenden entwickelten eine instinktive Gier nach frischer pflanzlicher Kost wie Obst und Gemüse und wurden daraufhin meist rasch geheilt.

Die schweren Symptome des Skorbutts wie Kräftezerfall, Gliederschmerzen, Gelenkschwellungen, Flächenblutungen unter der Haut und des Zahnfleisches, Entzündungen der Schleimhäute, Zahnverfall usw. treten heute Dank chemischer und medizinischer Forschung kaum noch in dieser Form auf.

Der allgemein anerkannte Name ASCORBINSÄURE beruht einerseits auf der skorbutheilenden Wirkung und andererseits auf dem Säurecharakter der Substanz.

(Aussehen und Geschmack der Reinsubstanz ähneln dem der Citronensäure : farb- und geruchslos, mild säuerlich)

Heute weiß man, daß VITAMIN C am Stoffwechsel fast aller lebenden Zellen beteiligt ist. Es wird v.a. benötigt bei der Hydroxylierung von Prolin und somit für die KOLLAGENSYNTHESE. (Dies erklärt die bei Vitamin C-Mangel auftretende Bindegewebsschwäche.)

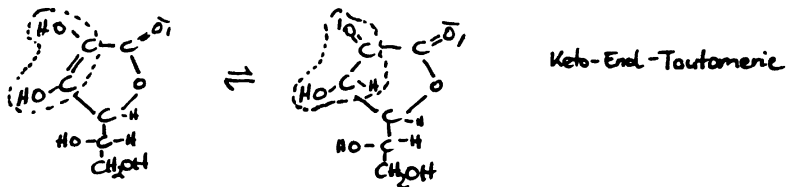
Es gehört zu den biochemischen Redoxsystemen und wirkt bei einigen Oxidoreduktoren als Wasserstoffdonator.

Neben dem Menschen sind Menschenaffen, Meerschweinchen, auch Fledermause und Insekten nicht fähig, Vitamin C biosynthetisch zu erzeugen und müssen es mit der Nahrung aufnehmen.

VORKOMMEN: v.a. in frischem Gemüse, Sanddornbeere, Zitrone, Hagebutte, Tomaten und Paprikaschoten

Der Tagesbedarf des Menschen liegt zwischen 10 und 75 mg und ist somit weitaus höher als bei anderen Vitaminen.

Das unter den Naturstoffen ungewöhnlich hohe REDUKTIONSVERMOGEN des Vitamin C und die Saureigenschaften lassen sich durch die Struktur der Ascorbinsäure erklären:



Hierbei handelt es sich um das γ -Lacton der 2-Ketogulonsäure und ist somit ein Derivat der Kohlenhydrate. Das Reduktionsvermögen ist auf die o.a. ENDIOL-GRUPPIERUNG zurückzuführen.

Durch OXIDATION der Endiolgruppe, die REVERSIBEL ist, entsteht eine α -Dicarbonylverbindung, die DEHYDROASCORBINSÄURE: (siehe Folie)

Die folgenden Versuche zeigen die Eigenschaften des Vitamin C.

VERSUCH 7: VITAMIN C ALS REDUKTIONSMITTEL

Geräte: RG, Becherglas, Pipette, Messer, Zitruspresse, Filter, Filterpapier

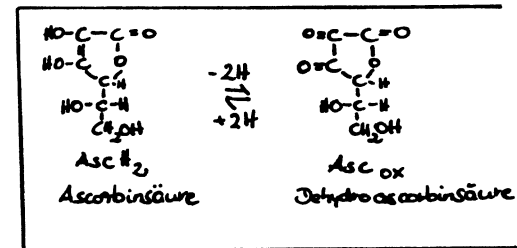
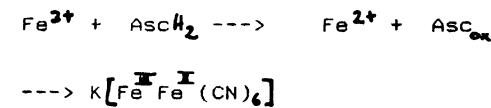
Chemikalien: Ascorbinsäure, Zitrone, Eisen(III)chlorid, Kaliumhexacyanoferrat(III), dest. Wasser

Zunächst stellt man ein Gemisch zu gleichen Teilen aus einer FeCl_3 Lösung und einer $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung (jeweils verdünnt) her, welches sich durch eine orange-braune Färbung auszeichnet.

Diese Lösung tropft man dann

- zu frisch ausgepresstem Zitronensaft,
- zu einer Ascorbinsäure-Lösung.

In beiden Fällen entsteht das kolloidal gelöste BERLINER BLAU, dessen intensive Blaufärbung auf die Anwesenheit zweier Wertigkeitsstufen des gleichen Elements (Fe) in ein und demselben Molekül zurückzuführen ist.



VERSUCH 8: QUANTITATIVE VITAMIN C-BESTIMMUNG EINER ZITRONE

Geräte: Burette, Magnetruhrer mit Fisch, Meßkolben (1000ml), Erlenmeyerkolben (100ml), Messer, Zitronenpresse, Trichter

Chemikalien: Zitrone, 2,6-Dichlorphenol-Indophenol (2,6-Dichlorphenol-Indophenol), dest. Wasser

Vor der Titration wird eine Tillman's Reagenz-Lösung angesetzt, bei der 1 ml die Menge von 1 mg Ascorbinsäure reduziert. 0.1 mg Vitamin C entspricht $5,71 \cdot 10^{-7}$ Mol Ascorbinsäure; d.h. in 1 ml Reagenz muß das gleiche Molvolumen vorhanden sein, denn 1 Mol Ascorbinsäure wird von 1 Mol Reagenz reduziert.

0,16 g Reagenz werden in 1000 ml Wasser gelöst. Zur Faktorbestimmung werden 0,1 g Ascorbinsäure ebenfalls in 1000 ml Wasser gelöst. Davon wird ein Teil mit dem angesetzten Reagenz titriert. Der Verbrauch sollte ca. 1 ml pro 1 ml Ascorbinsäure betragen.

Nun wird eine halbe Zitrone ausgepresst, der Saft filtriert und davon 1 ml auf ca. 30 ml mit Wasser aufgefüllt.

Die Titration während des Vortrages ergab einen Verbrauch von 7 ml Tillman's Reagenz, während die zahlreichen Vorversuche immer einen Verbrauch zwischen 40-60 ml ergaben. Was genau dem Literaturwert entspricht.

Umgerechnet auf 100 ml Zitronensaft ergibt das einen Gehalt von ca. 70 mg Ascorbinsäure pro 100 ml.

(siehe Folie)

VERSUCH 9: VITAMIN C ALS ANTIOXIDANS

Geräte: Pasteur-Pipette, Spatel, Schliffflasche

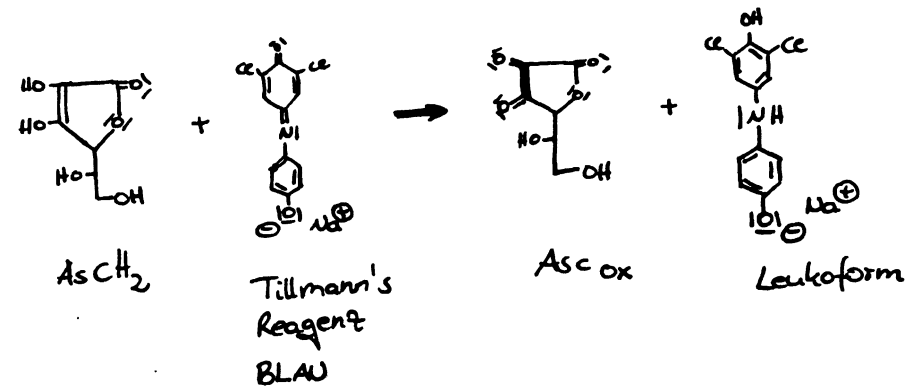
Chemikalien: Ascorbinsäure, dest. Wasser, Apfel

Eine wässrige Vitamin C-Lösung wird auf eine Hälfte eines frisch aufgeschnittenen Apfels getraufelt (Kartoffel geht ebenfalls). Dieser Apfel wird dann zusammen mit der unbehandelten Hälfte ca. 40 min. an der Luft liegen gelassen.

Die unbehandelte Apfel-Hälfte zeigt nach diesem Zeitraum eine unappetitliche braune Verfärbung, die auf Oxidationsprozesse durch den Luftsauerstoff zurückzuführen ist. Diese Reaktionen werden durch Ascorbinsäure als sogen. ANTIOXIDANS wirkt.

Im Haushalt kann man aus diesem Versuch eine praktische Anwendung herleiten: bei der Zubereitung von Obstsalat oder ähnlichen frischen Produkten empfiehlt es sich, etwas Zitronensaft darüber zu traukeln, da dieser ja reich an Ascorbinsäure ist (siehe Versuch 8) und somit etwaigen Oxidationsprozessen vorbeugen kann.

V 8 Quantitative Vitamin C - Bestimmung einer Zitrone (nach Tillmann)



1 ml Tillmann's Reagent $\hat{=}$ 0,1 mg Vitamin C
 1 ml Zitronensaft $\hat{=}$ 0,7 mg Vitamin C
 100 ml Zitronensaft $\hat{=}$ 70 mg Vitamin C

LITERATUR-VERZEICHNIS

1. Bukatsch/Glöckner: Experimentelle Schulchemie,
Organ. Chemie III, Bd. 6/II, Aulis Deubner & Co KG,
Köln 1976
 2. L.Kotter: Experimentelle Vitamin-Chemie, P.d.N. / Chemie,
24. Jahrg., 1975, S.36 ff. u. 66 ff.
 3. E. Otto: Organ. Chemie in Kurzversuchen, Praxis Schriften
reihe/Glöckner, Bd. 17, 1975, S.16 ff., Aulis Verlag
Deubner & Co KG
 4. Ullmann's Enzyklopädie der techn. Chemie, Bd. 23
Urban & Schwarzenberg, München, Berlin. Wien
 5. Römpp, Chemielexikon
 6. Thews/Mutschler/Vaupel: Anatomie, Physiologie, Patho-
physiologie des Menschen, 2. Aufl. 1982,
Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart
 7. Fachlexikon "ABC BIOLOGIE", 6.Aufl. 1986,
Verlag Harri Deutsch, Thun u. Frankfurt/M.
 8. Göttel/Hallenstein: "Versuche zur Erkennung und Bestimm-
ung von Vitamin C", P.d.N./Chemie, 29.Jahrg. 1980
 9. Bayer/Walter: Lehrbuch der organischen Chemie
 10. W.Pilhofer: Biochem. Grundversuche, Praxis Schriftenreihe
Glöckner, 1978, S59 ff., Aulis Verlag Deubner & Co KG
-verschiedene Fachbücher der Medizin, Biologie und weitere
Artikel aus "Praxis der Naturwissenschaften/Chemie"
-