

Einwirkung von Salzsäure-Ameisensäure auf Aminosäuren.

30 mg Glykokoll (Merck) oder ebensoviel *d, l*-Alanin (synthet.) wurden, wie bei den oben beschriebenen Hydrolysen, mit 6.2 ccm Ameisensäure und 5.8 ccm konz. Salzsäure unter reinem CO₂ zum Sieden erhitzt. Nach 30 und 40 Stdn. wurden je 5 ccm Lösung unter CO₂ im Vak. abgedampft. Alle Proben gaben mit Phosphorwolframsäure eine einwandfrei positive Reaktion.

70. Richard Siegfried Hilpert und Werner Krüger: Untersuchungen über pflanzliche Samenschalen.

[Aus d. Institut für chem. Technologie d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 25. Januar 1939.)

Die Samenschalen der Pflanzen sind chemisch bisher nur wenig untersucht worden. Abgesehen von den wissenschaftlich nicht verwendbaren Bestimmungen nach dem Weender-Verfahren liegt nur eine kürzlich erschienene Arbeit von Voss, Bauer und Pfirsche¹⁾ vor, welche sich im wesentlichen mit den Spaltungsprodukten beschäftigt, die aus den Schalen der Walnüsse, Pflaumen- und Kirschkerne durch Oxydation und darauf folgende Behandlung mit Alkali erhalten werden. Doch bilden die Samenschalen ein sehr interessantes Untersuchungsobjekt. Je nach ihrer Aufgabe variieren die mechanischen Eigenschaften in weiten Grenzen. Viele Fruchtschalen sind sehr hart, wie z. B. bei den Nüssen und den Kernen des Steinobstes, während die braune Haut der Kastanien elastisch ist.

Wir versuchten nun festzustellen, ob zwischen diesen verschiedenen äußeren Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung bestimmte Beziehungen vorhanden sind. Wir haben daher aus verschiedenen Gruppen Vertreter ausgewählt, die uns leicht zugänglich waren, um überhaupt einen Überblick zu erhalten.

Zum Vergleich legen wir zunächst die Methoxylzahl und dann die Elementaranalyse zugrunde, die sonst auf diesem Gebiet niemals hinzugezogen wird, obgleich sie die einzigen wirklich genau bestimmbareren Zahlen ergibt. Sie ermöglicht vor allem einen Vergleich mit den Hölzern, von denen sich die Samenschalen weitgehend unterscheiden. Daneben wurden noch die Pentosane und Lignine bestimmt. Bei ihrer Bewertung muß man berücksichtigen, daß es sich nicht um quantitative Bestimmungen von Bestandteilen, sondern nur von Reaktionsprodukten handelt. Das gilt nicht nur für das Lignin, sondern auch für die Pentosane²⁾, da die Menge des überdestillierten Furfurols, das selbst durch Säuren verharzt, von der Schnelligkeit abhängt, mit welcher die Pentosane aus dem Pflanzenteil hydrolytisch abgespalten werden, so daß das gebildete Furfuröl vor der Wirkung der Säure bewahrt werden kann.

Wir stellen zunächst das Ergebnis verschiedener Bestimmungen in der Tafel I zusammen, die nach steigenden Methoxylzahlen geordnet ist. Die

¹⁾ A. 534, 95-135 [1938].

²⁾ B. 71, 1962 [1938].

niedrigste Zahl — 2.2% OCH₃ — ergeben die braunen Schalen der Edelkastanie (*Castania vesca*) und der Roßkastanie (*Aesculus hippocastanum*), die botanisch gar nicht miteinander verwandt sind. Die Verschiedenheit zeigt sich in allen übrigen Zahlen, insbesondere in dem Kohlenstoffgehalt, der bei der Schale der Roßkastanie weit über dem der normalen Hölzer liegt. Die niedrige Methoxylzahl hängt wohl mit der mechanischen Aufgabe zusammen, eine elastische Schutzdecke zu bilden, die während des Reifens durch eine äußere Hülle geschützt ist.

Tafel 1. Zusammensetzung der Samenschalen.

	C	H	% OCH ₃	% Lignin	% Pentosane
Edelkastanie . . .	49.8	5.4	2.2	32	11.3
Roßkastanie . . .	54.5	4.8	2.2	52	5.7
Eichel	50.4	5.9	3.8	25	26.9
Buchecker	51.7	5.5	4.0	37	20.8
Haselnuß	52.1	5.5	5.3	35	24.2
Walnuß	51.2	5.8	5.6	32	24.9
Kaffeebohne . . .	50.1	5.9	5.7	27	24.8
Krachmandel . . .	50.3	5.8	6.0	38	27.9
Pfirsichkern . . .	52.7	5.9	6.9	37	26.4
Kirschkern	52.3	5.8	7.2	36	25.6
Pflaumenkern . .	51.9	5.9	7.5	33	26.8
Paranuß	54.2	5.2	3.8	51	10.1
			äußere harte Schicht 7.7		

Bei den Schalen der Eicheln und Bucheckern, welche resistenter und härter sind, steigen die Methoxylzahlen auf 3.8—4%. Eine weitere Gruppe bilden die holzigen Endocarpe, welche die Samen der Nüsse umschließen. Bei ihnen liegen die Methoxylzahlen zwischen 5.3 und 6%. Die höchsten Werte (6.9—7.5%) erhält man aber bei den sehr harten Kernschalen von Pfirsich, Kirsche und Pflaume.

Bei der Paranuß wird die Zahl von 7.7% nur in der äußersten, sehr harten Schicht erreicht, während der Durchschnitt der Gesamtschale 3.8% ergibt. Diese äußere Schicht läßt sich von den übrigen Teilen in größeren Mengen nur schwer abtrennen, so daß sich die weitere Untersuchung auf den Durchschnitt bezieht.

Die Übersicht ergibt ferner, daß die Methoxylzahl der Schale zunächst nicht mit der der zugehörigen Hölzer zusammenhängt. Sie beträgt bei den Laubhölzern, um die es sich hier ausschließlich handelt, etwa 6%. Unabhängig hiervon methyliert die Pflanze die Schalen soweit, wie dies zur Erfüllung ihrer Aufgabe notwendig ist und geht, wie es bei den Kernen des Steinobstes der Fall ist, über den Durchschnitt des Holzes hinaus.

Für die Ligninzahlen ergibt sich bei den Hölzern allgemein, daß sie bei den Coniferen etwa 30—35%, bei den Laubhölzern nur etwa 20 bis 24% betragen. Die Samenschalen ergeben Werte, die z. Tl. sogar sehr viel

höher sind, als sie bei dem Holz der Coniferen erhalten werden. Hierbei zeigt sich auch nicht der geringste Zusammenhang zwischen Lignin und Methoxyl; so ergibt z. B. die Schale der Roßkastanie, die 2.2% OCH_3 hat, 51% Lignin. Dementsprechend schwanken auch die Methoxylzahlen der Lignine zwischen 0.5% und 17.0%, wobei mehr oder weniger große Mengen an Methoxyl bei der Behandlung mit Säuren abgespalten werden. Dieser Einfluß der Säure zeigt sich auch bei den Rückständen der Pentosanbestimmung (Tafel 2), die im Prinzip auf dem gleichen Wege entstehen wie die Lignine, nur mit dem Unterschied, daß die Einwirkung der Säure bei höherer Temperatur stattgefunden hat. Daher liegen auch die hierbei erhaltenen Methoxylzahlen deutlich, wenn auch nicht sehr erheblich, unter denen der Lignine, während die Zahlen für Kohlen- und Wasserstoff vollkommen in den Rahmen der Lignine fallen.

Tafel 2. Rückstand bei der Behandlung mit Säuren.

		Roß- kastanie	Eichel	Hasel- nuß	Pflaumen- kern	Paranuß	Buch- ecker
mit 72-proz. Schwefel- säure	Menge d. Rückst. in %	52	25	35	33	51	37
	% OCH_3						
	i. Rückst.	0.5	10.6	11.2	17.0	5.8	9.0
Pentosan- bestim- mung	Menge d. Rückst. in %	55	36	41	35	56	42
	% OCH_3						
	i. Rückst.	0.5	7.4	9.7	14.0	4.7	6.3
	C	62.0	58.7	62.7	61.4	60.7	60.3
	H	3.6	5.5	5.0	5.3	4.1	4.2

Die Pentosanzahlen sind bei den Kastanienschalen und der Paranuß nicht höher als bei den Coniferen, die nach dem Schrifttum 3—10% Pentosane enthalten³⁾. Man darf hieraus nicht etwa den Schluß ziehen, daß nur soviel Pentosane vorhanden sind, sondern es handelt sich, wie schon bereits mehrfach auseinandergesetzt ist, um eine verschiedene Reaktionsfähigkeit einzelner Komponenten.

Bei allen anderen Schalen entsprechen die Pentosanzahlen durchaus denen der Laubbölder.

Bei den Hölzern schwankt die Elementarzusammensetzung in ganz engen Grenzen, nämlich von 49 bis etwa 50.5% C, wobei sich der verschiedene Ligningehalt in keiner Weise bemerkbar macht. Bei den Samenschalen der Pflanzen geht der Kohlenstoffgehalt in den meisten Fällen über diese Grenze hinaus und erreicht bei der Schale der Roßkastanie und der Paranuß Werte, welche bereits zwischen Holz und Lignin liegen.

³⁾ Vergl. die sehr interessante Zusammenstellung in Ind. engin. Chem. **30**, 1408 [1938], in der für red pine 3.2% Pentosane angegeben werden.

Wenn auch hier eine relativ hohe Ligninzahl vorhanden ist, so läßt sich bei den anderen untersuchten Substanzen kein Zusammenhang zwischen der Elementarzusammensetzung und dem Ligningehalt feststellen, denn die Mandelschale enthält bei 38% Lignin nur 50% Kohlenstoff, besitzt in dieser Beziehung also die Zusammensetzung eines normalen Holzes.

Zur weiteren Charakterisierung haben wir die Schalen mit Schweizers Reagens behandelt, das, wie wir kürzlich mitgeteilt haben⁴⁾, mit der pflanzlichen Zellwand Kupferverbindungen von charakteristischer Zusammensetzung bildet. Bei den Hölzern der Laubbäume beträgt der Kupfergehalt etwa 6—7%, bei den Coniferen dagegen 10—11%.

Bei den Samenschalen treten andere Regelmäßigkeiten hervor (Tafel 3). Zunächst steht der Anteil, der in Lösung geht, in unmittelbarer Beziehung zu der aufgenommenen Menge Kupfer. Es wird um so mehr gelöst, je weniger Kupfer die Verbindung enthält. Dabei liegt die Kupferaufnahme in einem Bereich von 6.1—14%. Ferner ist eine gewisse Beziehung der Kupferaufnahme zur Methoxylzahl bemerkbar. Die am wenigsten methylierte Schale der Roßkastanie bildet eine Verbindung mit 14%, die am höchsten methylierte Schale des Pflaumenkerns eine Verbindung mit 6.1% Kupfer.

Tafel 3. Behandlung mit Schweizers Reagens.

	Pflaumen- kern	Hasel- nuß	Eichel	Buch- ecker	Paranuß	Roß- kastanie
% Rückstand (nach Ab- zug des Kupfers) ..	78.9	83.5	84.0	88.2	89.6	91.0
% Kupferaufnahme ..	6.1	7.5	8.0	8.8	10.4	14.0
% OCH ₃ der unbehan- delten Substanz ...	7.5	5.3	3.8	4.0	3.8	2.2

Wie bei den Hölzern, so sind auch bei den Samenschalen die Kupferverbindungen verschieden gefärbt, von graugrün bis schwarzbraun, und zwar vertieft sich die Färbung mit steigendem Kupfergehalt. Die Verschiedenheit beschränkt sich nicht auf die Färbung, sondern sie macht sich auch im Verhalten gegen Ammoniak bemerkbar, welches das Kupfer um so leichter aus den Verbindungen herauslöst, je weniger Kupfer sie enthalten.

Der ganze Reaktionsverlauf ist also sehr kompliziert und entspricht durchaus nicht den Voraussetzungen, unter denen man noch heute vielfach die Einwirkung von Schweizers Reagens auf Pflanzengewebe betrachtet. Insbesondere ist dieses Reagens, worauf wir wiederholt hingewiesen haben, kein Lösungsmittel für Cellulose.

Bei der Behandlung mit kochendem verd. Alkali (4-proz. Natronlauge bei 150°) geht bei allen Samenschalen ein erheblicher Teil in Lösung. Die Elementarzusammensetzung der Rückstände (Tafel 4) zeigt, daß sie Wasser aufgenommen haben. Die Schale des Kirschkerns nähert sich der Zusammen-

⁴⁾ B. 71, 2220 [1938].

setzung der Cellulose, die der Paranußschale nimmt die der normalen Hölzer an.

Tafel 4. Behandlung mit Natronlauge bei 150°.

	Kaffeebohne	Kirschkern	Walnuß	Paranuß
% Rückstand	39	24	37	34
C	45.3	44.6	47.1	49.3
H	6.2	6.1	6.0	5.9
% Lignin	4.8	3.1	13.5	22.1
% Pentosane	24.1	10.8	26.3	23.7

Besonders auffällig ist aber die Veränderung der Pentosanzahl. Bei der Paranuß steigt sie von 10% im Ursprungszustand auf 23.7% im Reaktionsprodukt mit Natronlauge. Bei der Kirschkernschale fällt sie von 25.6% auf 10.8%. Es ist nicht anzunehmen, daß sich die Pentosane in beiden Fällen völlig verschieden verhalten, also bei der Paranuß nur wenig, bei den Kirschkernen dagegen sehr stark angegriffen werden. Viel näher liegt die Erklärung, daß durch die hydratisierende Wirkung des Alkalis auf die Paranußschale die Pentosane freigelegt werden, so daß sie bei der Behandlung mit Säuren rascher in Furfurol übergehen können.

Beschreibung der Versuche.

Die in einer Kreuzschlagmühle fein gemahlten Schalen wurden mit Benzol-Alkohol 1:1 und anschließend mit heißem Wasser extrahiert. Getrocknet wurde im Vak. bei 80°.

Die Ligninbestimmung wurde mit 72-proz. Schwefelsäure⁵⁾, die Methoxylbestimmung nach Vieböck und Schwappach⁶⁾ ausgeführt. Die Bestimmung der Pentosane erfolgte nach der Vorschrift von Tollens⁷⁾.

Bei den Versuchen mit Schweizers Reagens wurden die extrahierten Schalenpulver in geschlossenen Erlenmeyern mit dem Reagens 10 Tage im Dunkeln aufbewahrt. Dann wurde abfiltriert und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis kein Kupfer mehr im Filtrat festzustellen war. Nach dem Trocknen im Vak. bei 80° wurde verascht und im Rückstand das Kupfer bestimmt.

Die Behandlung mit heißer Ätznatronlösung wurde mit den grob zerkleinerten Schalen in einem V4A-Autoklaven durchgeführt. Angewandt: 50 g Material, 10 g NaOH, 250 ccm Wasser. Die Reaktionsdauer betrug 4 Std. bei 150°. Der Rückstand wurde dann mit heißem Wasser gewaschen und bei 70° getrocknet. Die Ausbeuten beziehen sich auf lufttrocknes Produkt.

⁵⁾ Schwalbe-Sieber, die chemische Betriebskontrolle i. d. Zellstoff- u. Papierindustrie, Berlin 1931, S. 123.

⁶⁾ B. 63, 2818 [1930].

⁷⁾ Schwalbe-Sieber, l. c., S. 95.