

## DIE ZUSAMMENSETZUNG DER SAMEN UND SCHOTEN VON SOMMERRAPS "ERGLU" WÄHREND DER REIFUNG

ELFRIEDE ELISABETH HOMBERG

Bundesanstalt für Fettforschung, 4400 Münster (Westf.) W. Germany

(Received 19 January 1976)

**Key Word Index**—*Brassica napus*; Cruciferae; sterols; fatty acids; variation with maturity.

**Abstract**—Changes in the water and lipid content, in the nonsaponifiable matter and total sterols, as well as in the composition of the fatty acids and sterols occurred in the seeds and pods of the rape cultivar "Erglu" during ripening. Large qualitative and quantitative differences were found between seeds and pods. The seeds contained small amounts of several sterols not hitherto detected in rape oil, but known to be intermediates in the biosynthesis of plant sterols: 24-methylenecholesterol,  $\Delta^5$ -avenasterol,  $\Delta^7$ -avenasterol,  $\Delta^7$ -stigmastenol,  $\Delta^{7,24(25)}$ -stigmastadienol,  $\Delta^{7,14}$ -stigmastadienol,  $\Delta^{8,14}$ -stigmastadienol, and  $\Delta^{5,7}$ -stigmastadienol. During ripening, the pods contain, in addition to known fatty acids, several acids that are probably involved in biosynthesis. One of them, constituting a major proportion of the oil during ripening, was identified as *trans*- $\Delta^3$ -hexadecenoic acid.

### EINLEITUNG

Untersuchungen an reifenden Ölsamen über Wassergehalt, Zellanteile und Lipidzusammensetzung wurden schon verschiedentlich durchgeführt. Besonders Sonnenblumen und Soja sind bereits gut erforscht, während über Veränderungen im Raps während der Reifung noch wenig bekannt ist. Ingram *et al.* [1] untersuchten die Sterinfraktion verschiedener Pflanzenteile von Cruciferen während der Keimung, während sich Thies [2] mit der Bildung ungesättigter Fettsäuren in reifenden Rapssamen beschäftigte. In dieser Arbeit sollen die qualitativen und quantitativen Veränderungen einiger wesentlicher Bestandteile der Samen und Schoten der neuen erucasäurearmen Rapssorte "Erglu" während der Reifungsperiode untersucht werden: der Gehalt an Feuchtigkeit, fettfreier Trockenmasse, Gesamtlipiden, Unverseifbarem und Sterinen sowie die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Sterin- und Fettsäurefraktion. Die Veränderungen in Abhängigkeit vom Reifegrad wurden jeweils an den Samen und den zugehörigen Schoten untersucht.

### RESULTATE UND DISKUSSION

*Untersuchung der reifenden Samen und Schoten auf Wassergehalt, Zellanteile, Lipidgehalt, Anteil an Unverseifbarem und Gesamtsterinen*

Das Stadium, in dem an einer Pflanze neben den Blüten der erste Schotenansatz zu erkennen war, wurde als Grundlage genommen und die ersten Proben 5 Wochen später gezogen. Im Abstand von 7 Tagen wurden jeweils von einer anderen Pflanzengruppe im gleichen Reifestadium die untersten 5–6 Schoten gesammelt. Die Versuche erstreckten sich bis zu dem Zeitpunkt, in dem alle Samen braun und reif waren, die Schoten sich aber noch nicht geöffnet hatten. Nach der Ernte des Gesamtfeldes wurde eine weitere Probe der Samen untersucht.

Die Tabellen 1 und 2 geben eine Übersicht über die Veränderungen im Gehalt an Feuchtigkeit, fettfreier Trockenmasse, Hexan löslichen Lipiden, Unverseifbarem und Gesamtsterinen während des Reifeprozesses in Samen und Schoten. In die Tabelle 1 sind außerdem die Untersuchungsergebnisse der ausgereiften und gelagerten Samen aufgenommen.

Samen und Schoten unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung wesentlich voneinander. Die noch sehr jungen, grünen Samen sind stark wasserhaltig. Mit zunehmender Reife verringert sich der Wassergehalt schnell, während der Anteil an Lipiden und fettfreier Trockenmasse entsprechend ansteigt. Der sehr geringe Anteil an Lipiden in den noch jungen grünen Samen besteht nur zu einem geringen Anteil aus Triglyceriden. Sie enthalten vorwiegend Pigmentstoffe, die für den relativ hohen Gehalt an Unverseifbarem im Lipidextrakt verantwortlich sind. Während der Entwicklung nehmen Zellanteile und Triglyceride bei fallendem Wassergehalt gleichmäßig zu. Der Gehalt an Triglyceriden steigt kontinuierlich bis zu einem Endgehalt bei der Reife, während der Anteil an anderen Lipiden, z.B. der unverseifbaren Bestandteile, zurückgeht. Mit der Abnahme des Unverseifbaren steigt der Gehalt an Gesamtsterinen im Unverseifbaren an. Bezogen auf die Gesamtlipide bleibt der Sterinanteil dagegen relativ konstant.

In den Schoten (Tabelle 2) fällt der über eine lange Phase der Wachstumsperiode konstant hohe Feuchtigkeitsgehalt und der extrem niedrige Lipidgehalt auf, entsprechend der Funktion der Schoten als biosynthetisch aktives Organ, das nicht zur Speicherung von Reservestoffen angelegt ist. Infolgedessen ist auch der Anteil des Unverseifbaren an den Lipiden sehr hoch. Er besteht vorwiegend aus Pigmentstoffen und Sterinen, deren Gehalt während der Reifung zunimmt und erst in den reifen Schoten wieder zurückgeht, ein Beweis für die biosynthetische Aktivität dieser Stoffe, die auch schon in jungen Geweben anderer Pflanzen beobachtet werden konnte [3]. Während der gesamten Wachstumsperiode

Tabelle 1. Zusammensetzung der Samen in verschiedenen Reifestadien

Alter Tage nach der Blüte	Feuchtig- keitsgehalt (%)	Lipidextrakt		Fettfreie Trocken- masse (%)	Unverseif- bares im Lipidextrakt (%)	Gesamtsterine	
		Frische Samen (%)	Trockene Samen (i.T.) (%)			Im Unverseif- baren (%)	Im Lipid- extrakt (%)
35	68,2	2,6	8,1	29,2	5,7	20,1	1,19
41	68,4	4,5	14,1	27,1	4,0	28,7	1,14
49	59,2	6,9	16,8	33,9	2,7	39,3	1,05
56	45,0	13,5	24,5	41,5	2,2	45,0	0,98
63	28,4	21,8	30,5	49,8	1,8	50,6	0,92
70	15,1	29,1	35,1	55,1	1,8	55,4	0,98
Lufttrockene reife Samen	9,9	38,0	42,3	52,1	1,65	69,3	1,15

Tabelle 2. Zusammensetzung der Schoten in verschiedenen Reifestadien

Alter Tage nach der Blüte	Feuchtig- keitsgehalt (%)	Lipidextrakt		Fettfreie Trocken- masse (%)	Unverseif- bares im Lipidextrakt (%)	Gesamtsterine	
		Frische Schoten (%)	Trockene Schoten (%)			Im Unverseif- baren (%)	Im Lipid- extrakt (%)
35	82,7	0,36	2,05	16,9	31,8	12,6	4,0
41	82,7	0,34	1,97	16,9	37,6	13,4	5,1
49	82,7	0,36	1,98	16,9	41,1	13,1	5,4
56	82,8	0,32	1,87	16,9	52,9	14,1	7,4
63	80,0	0,35	1,71	19,6	58,2	14,45	8,4
70	24,1	1,06	1,39	74,8	44,6	13,75	6,1

ist der Gehalt an Sterinen im Unverseifbaren relativ konstant. Das Ende der biosynthetischen Aktivität in den Schoten wird angezeigt durch die sprunghafte Abnahme des Feuchtigkeitsgehalts und eine entsprechende Zunahme der fettfreien Trockenmasse, Rückgang des Gehalts an Unverseifbarem und Gesamtsterinen. Die reifen, gelben Schoten enthalten kaum noch Pigmentstoffe.

#### Veränderungen der Fettsäurezusammensetzung der Samen und Schoten während der Reifung

Das während des Reifungsprozesses in Samen und Schoten entstehende Öl ist sowohl quantitativen als auch qualitativen Veränderungen unterworfen. In den Samen sind es vorwiegend Änderungen in der Menge, während keine wesentlichen Änderungen in der Fettsäurezusammensetzung festgestellt wurden. Die folgende Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Fettsäuren in den Samen während der Reifung. Daher sind Säuren, die in Anteilen unter 0,1% vorkommen, nicht berücksichtigt.

Der weitaus größte Anteil besteht aus ungesättigten Fettsäuren mit 18 C-Atomen. Ölsäure ist die vorherrschende Säure und macht über 50% der Gesamtmenge aus. Der Anteil an Ölsäure und Linolensäure steigt während der Reifung an, während der Linolensäuregehalt praktisch konstant bleibt. Die länger-kettigen, ungesättigten Säuren wie Eicosensäure und Erucasäure sind nur in geringen Mengen vorhanden. Bei den gesättigten Säuren fällt in den frühen Entwicklungsstadien der relativ hohe Gehalt an Palmitinsäure auf, der sich gegen Ende der Vegetationsperiode stark verringert. Weniger ausgeprägt ist die Abnahme an Stearinsäure während der Samenentwicklung. Andere gesättigte Säuren sind nur in untergeordneten Mengen vorhanden.

Während die sich entwickelnden Schoten zur Reife gelangen, treten wesentliche Veränderungen in der Zusammensetzung der Gesamtfettsäuren und in den relativen Anteilen der einzelnen Säuren im Gemisch auf. Das Fettsäuremuster ist noch vielfältiger als in den Samen. Im Gaschromatogramm konnten 31 Peaks gezählt werden, von denen einige auf Grund ihrer relativen Retentionszeit keiner der normalerweise in Fetten vorkommenden Säuren zugeordnet werden konnten. Die Tabelle 4 gibt eine Übersicht über die Zusammensetzung der Fettsäuren, die in Mengen über 0,1% vorhanden waren.

Unter den Säuren, die über die R R<sub>1</sub> nicht zu identifizieren sind, fällt besonders eine auf (X<sub>3</sub>) mit einer R R<sub>1</sub> zwischen der C 17-1 und der Stearinsäure, die in einem hohen Prozentsatz nur in den unreifen grünen Schoten vorhanden ist und bei der Reife verschwindet.

Tabelle 3. Fettsäurezusammensetzung der Samen in verschiedenen Reifestadien

Fettsäure	Alter, Tage nach der Blüte						Reife Samen
	35	42	49	56	63	70	
C <sub>16</sub>	11,3	10,2	7,7	6,1	5,0	5,0	4,9
C <sub>18</sub>	4,0	3,8	2,6	2,0	1,7	1,7	1,6
C <sub>18:1</sub>	51,6	52,6	56,6	58,8	59,8	59,2	59,5
C <sub>18:2</sub>	20,0	20,0	19,6	19,6	19,8	19,9	19,8
C <sub>18:3</sub>	7,4	7,6	8,4	8,5	8,7	8,9	9,0
C <sub>20</sub>	1,2	1,1	1,2	1,0	0,8	0,8	0,8
C <sub>20:1</sub>	1,0	1,0	1,3	1,7	1,9	2,1	2,2
C <sub>22</sub>	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
C <sub>22:1</sub>	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,6	0,6

Tabelle 4. Fettsäurezusammensetzung der Schoten in verschiedenen Reifestadien

Fettsäure	Alter, Tage nach der Blüte					
	35	42	49	56	63	70
C <sub>12</sub>	0,6	0,8	1,8	1,6	1,3	0,3
C <sub>14</sub>	1,3	1,5	2,6	2,7	2,7	1,0
X <sub>1</sub>	0,2	0,2	0,6	0,9	0,5	0,1
X <sub>2</sub>	0,1	0,1	0,2	0,3	0,2	0,1
C <sub>15</sub>	0,4	0,4	0,5	0,9	0,8	0,4
C <sub>15:1</sub>	0,3	0,2	0,4	0,5	0,6	0,2
C <sub>16</sub>	10,9	10,7	9,2	9,4	10,5	10,5
C <sub>16:1</sub>	1,7	1,8	1,8	2,1	2,2	1,2
C <sub>16:2</sub>	1,9	1,9	1,0	1,2	1,9	1,3
C <sub>17</sub>	0,5	0,5	0,9	0,9	0,9	0,4
X <sub>3</sub>	9,6	12,1	28,6	25,2	14,6	1,1
C <sub>18</sub>	5,6	5,0	3,5	4,4	6,1	4,8
C <sub>18:1</sub>	10,9	9,6	7,9	10,2	13,1	46,8
X <sub>4</sub>	0,8	0,7	0,1	0,3	1,2	1,1
C <sub>18:2</sub>	15,2	14,2	8,9	9,0	9,2	14,7
C <sub>18:3</sub>	36,6	37,2	30,3	28,9	26,8	5,9
C <sub>20</sub>	1,3	1,2	0,6	0,7	2,9	2,4
C <sub>20:1</sub>	0,4	0,3	0,3	0,4	0,4	2,6
C <sub>22</sub>	0,6	0,4	0,4	0,5	1,0	1,0
C <sub>22:1</sub>	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0
C <sub>24</sub>	0,4	0,3	0,3	0,4	0,6	0,5

Sie läßt sich leicht zu einer Säure mit der gleichen R<sub>r</sub> wie Palmitinsäure hydrieren. Auf einer DEGS-Säule hatte sie die gleiche R<sub>r</sub>, wie die von Allen *et al.* [4] untersuchte *trans*-3-Hexadecensäure. Das IR-Spektrum des Fettsäuregemisches zeigte die für *trans*-Fettsäuren charakteristische Bande bei 967 cm<sup>-1</sup>. Weitere Untersuchungen zur Identifizierung konnten wegen zu geringer Substanzmengen nicht durchgeführt werden. Dennoch ist anzunehmen, daß es sich bei dieser Säure um die *trans*-3-Hexadecensäure handelt, eine für viele photosynthetisch aktive Systeme charakteristische Säure [2]. Nach Allen *et al.* [4] ist diese Säure ein üblicher Bestandteil des Photosyntheseapparates höherer Pflanzen. Die gaschromatographische Trennung der hydrierten Gesamtfettsäuren läßt erkennen, daß noch weitere unbekannte Fettsäuren in dem Gemisch vorliegen. In der hydrierten Probe sind noch Fettsäuren vorhanden, deren R<sub>r</sub> denen der ungesättigten Säuren C<sub>15:1</sub>, C<sub>16:1</sub>, C<sub>16:2</sub>, C<sub>18:1</sub> und C<sub>18:2</sub> entsprechen. Auf das Vorhandensein

solcher wahrscheinlich biosynthetisch aktiver Säuren sowie auf die großen Mengen an *trans*-3-Hexadecensäure in gewissen Wachstumsperioden dürfte es auch zurückzuführen sein, daß, bezogen auf die Gesamtfettsäuren, der Gehalt an einigen Fettsäuren, besonders der ungesättigten C<sub>18</sub>-Säuren, im Verlauf der Reifeperiode so großen Schwankungen unterworfen ist. Auffallend ist der hohe Linolensäuregehalt in den grünen Schoten, der während der Reifung abnimmt und in den reifen gelben Schoten einen rapiden Abfall zeigt. Das entspricht früheren Beobachtungen, daß in nicht grünen Geweben der Gehalt an Linolensäure stark reduziert ist, da die Linolensäuresynthese an die photosynthetisch aktiven Chloroplasten gebunden ist [2]. Die Lipide der reifen gelben Schoten haben qualitativ und quantitativ eine andere Zusammensetzung als die der grünen Schoten. Der Gehalt an unbekannten Säuren ist nach der Reife nur noch minimal. Während der Linolensäuregehalt stark abfällt, ist ein sprunghaftes Ansteigen der Ölsäure zu verzeichnen. Eicosensäure und Erucasäure sind in den reifen Schoten in etwas größeren Mengen vorhanden als in den reifen Samen, die Fettsäurezusammensetzung ähnelt ansonsten der in den reifen Samen. Das Verhältnis der ungesättigten C<sub>18</sub>-Fettsäuren zueinander ist in reifen Schoten und Samen ungefähr gleich. Der Gesamtgehalt an ungesättigten Säuren ist in den Schoten etwas niedriger als in den Samen, der Prozentsatz an gesättigten Säuren etwas höher.

#### Untersuchung der Sterinzusammensetzung der Samen und Schoten während der Reifung

Die Sterinzusammensetzung in den Samen (Tabelle 5) ist keinen größeren Schwankungen unterworfen.

Der Gehalt an Sitosterin nimmt im Verlauf der Reifung ab, während der Anteil an Campesterin steigt. Die Menge an Brassicasterin nimmt zunächst zu und ist gegen Ende der Reifeperiode wieder etwas rückläufig. Diese drei Sterine bilden die Hauptkomponenten des Gemisches. In frühen Entwicklungsstadien wurden noch geringe Mengen an Cholesterin nachgewiesen. Neben den Hauptkomponenten konnten weitere Sterine mit meist längeren relativen Retentionszeiten als Sitosterin nachgewiesen werden. Die Identifizierung dieser in nur geringen Mengen vorkommenden Sterine (R<sub>1</sub>-R<sub>6</sub>) erfolgte mit Hilfe der Gaschromatographie als TMSi-

Tabelle 5. Sterinzusammensetzung der Samen in verschiedenen Reifestadien

Verbindung	Alter, Tage nach der Blüte*						Reife Samen	Sterine mg/100 g reife Samen
	35	42	49	56	63	70		
Cholesterin	1,09	—	—	—	—	—	—	—
Brassicasterin	4,5	4,9	6,9	7,6	9,4	7,8	7,6	33,2
Campesterin	35,8	38,7	39,2	39,7	38,5	40,2	39,2	171,3
Sitosterin	53,2	53,5	52,4	51,2	50,8	50,8	52,0	227,3
24-Methylencholesterin	(R <sub>1</sub> ) 1,33	0,84	>0,1	—	—	—	—	—
Δ <sup>8,14</sup> -Stigmastadienol	(R <sub>2</sub> ) 0,54	—	—	—	—	—	—	—
Δ <sup>5</sup> -Avenasterin	(R <sub>3</sub> ) 0,97	0,79	0,55	0,55	0,57	0,53	0,62	2,7
Δ <sup>7,14</sup> -Stigmastadienol								
Δ <sup>7</sup> -Stigmastenol								
Δ <sup>7</sup> -Stigmastadienol	(R <sub>4</sub> ) 1,03	0,87	0,55	0,44	0,28	0,31	0,35	1,5
Δ <sup>7</sup> -Avenasterin	(R <sub>5</sub> ) 0,48	0,38	0,41	0,51	0,46	0,36	0,23	1,0
Δ <sup>7,24(25)</sup> -Stigmastadienol	(R <sub>6</sub> ) 1,09	>0,1	>0,1	>0,1	>0,1	>0,1	>0,1	>0,5

\* Die quantitativen Bestimmungen wurden durchgeführt auf einer OV 25-Säule.

Tabelle 6. R R, der TMSi-Äther (bezogen auf Cholesterin-TMSi-Äther: 1,00) der aus Rapssamen isolierten Sterine und der Vergleichssubstanzen auf verschiedenen stationären Phasen

Verbindung	3% OV 25	3% QF 1	3% HJ-EFF-8 BP	3% SE 30
Cholesterin	1,00	1,00	1,00	1,00
Brassicasterin	1,12	1,11	1,10	1,12
Campesterin	1,28	1,33	1,31	1,29
Sitosterin	1,54	1,63	1,59	1,60
24-Methylencholesterin	1,35	1,31	1,43	1,26
$\Delta^{8,14}$ -Stigmastadienol	1,66	1,50	1,74	1,66
$\Delta^{7,14}$ -Stigmastadienol	1,72	1,53	1,73	1,67
$\Delta^{5,7}$ -Stigmastadienol	1,82	1,78	1,98	1,75
$\Delta^5$ -Avenasterin	1,76	1,55	1,83	1,65
$\Delta^7$ -Stigmastenol	1,84	1,84	1,92	1,79
$\Delta^7$ -Avenasterin	2,06	1,74	2,21	1,85
$\Delta^{7,24(25)}$ -Stigmastadienol	2,25	1,97	2,36	1,93
R1	1,35 <sup>1)</sup>	—	1,43 <sup>1)</sup>	—
R2	1,66 <sup>2)</sup>	1,53 <sup>3)</sup>	1,73 <sup>4)</sup>	1,66 <sup>3)</sup>
R3	1,74 <sup>5)</sup>	1,75 <sup>6)</sup>	1,83 <sup>7)</sup>	1,77 <sup>8)</sup>
R4	1,83 <sup>8)</sup>	1,83 <sup>9)</sup>	1,94 <sup>8)</sup>	1,85 <sup>10)</sup>
R5	2,07 <sup>10)</sup>	—	2,20 <sup>10)</sup>	—
R6	2,23 <sup>11)</sup>	1,97 <sup>11)</sup>	2,36 <sup>11)</sup>	1,93 <sup>11)</sup>

Key: <sup>1)</sup> 24-Methylencholesterin, <sup>2)</sup>  $\Delta^{8,14}$ -Stigmastadienol, <sup>3)</sup>  $\Delta^{8,14}$ -Stigmastadienol +  $\Delta^{7,14}$ -Stigmastadienol +  $\Delta^5$ -Avenasterin, <sup>4)</sup>  $\Delta^{8,14}$ -Stigmastadienol +  $\Delta^{7,14}$ -Stigmastadienol, <sup>5)</sup>  $\Delta^{7,14}$ -Stigmastadienol +  $\Delta^5$ -Avenasterin, <sup>6)</sup>  $\Delta^{7,14}$ -Stigmastadienol +  $\Delta^7$ -Avenasterin, <sup>7)</sup>  $\Delta^5$ -Avenasterin, <sup>8)</sup>  $\Delta^{7,14}$ -Stigmastadienol +  $\Delta^7$ -Stigmastenol, <sup>9)</sup>  $\Delta^7$ -Stigmastenol, <sup>10)</sup>  $\Delta^7$ -Avenasterin, <sup>11)</sup>  $\Delta^{7,24(25)}$ -Stigmastadienol.

Äther auf 4 verschiedenen stationären Phasen im Vergleich mit authentischen Proben (Tabelle 6). Daneben wurden die UV-Spektren untersucht und chemische Nachweismethoden zur Identitätsbestimmung herangezogen. Da die Sterine R1–R6 fast alle eine  $\Delta^7$ -oder  $\Delta^8$ -Doppelbindung enthalten, finden sie sich bei der dünn-schichtchromatographischen Auftrennung des Unverseifbaren vorwiegend im unteren Bereich der Sterinzone und können durch Isolierung dieses Zonenabschnitts angereichert werden. Das UV-Spektrum dieses Gemisches weist 6 Maxima auf. Die 4 Maxima bei 293,5, 282, 271 und 262 nm sind charakteristisch für ein  $\Delta^{5,7}$ -Dien. Das Maximum bei 250 nm läßt sich einem  $\Delta^{8,14}$ -Dien, bei 242 nm einen  $\Delta^{7,14}$ -Dien zuordnen. Nach dem Kochen des Gemisches mit Maleinsäureanhydrid in Benzol war nur noch ein schwaches Maximum bei 250 nm vorhanden; die cisoiden  $\Delta^{5,7}$ - und  $\Delta^{7,14}$ -Diene sind mit Maleinsäureanhydrid fällbar. Charakteristisch für  $\Delta^7$ -Sterine ist die starke Endabsorption bei 220 nm; die konjugierten Diene weisen diese Absorption nicht auf.

Das Sterin R1, das nur in frühen Entwicklungsstadien nachweisbar ist, wurde gaschromatographisch als 24-Methylencholesterin identifiziert. Auf HJ-EFF-8BP und OV 25 ist die R<sub>F</sub>-Wert Differenz zum Campesterin

genügend groß, um dieses Sterin qualitativ und quantitativ bestimmen zu können. Auf OV 25 läßt sich auch das nur in den sehr jungen Samen vorkommende  $\Delta^{8,14}$ -Stigmastadienol (R2) einwandfrei erfassen,  $\Delta^5$ -Avenasterin auf HJ-EFF-8BP,  $\Delta^7$ -Avenasterin auf OV 25 und  $\Delta^7$ -Stigmastenol auf QF1 und SE30, auf denen diese Sterine keine kritischen Paare bilden.  $\Delta^{5,7}$ -Stigmastadienol und  $\Delta^{7,14}$ -Stigmastadienol sind auf keiner der vier Säulen einwandfrei zu identifizieren. Eine quantitative Abnahme der entsprechenden Peaks nach Fällung mit Maleinsäureanhydrid ließ sich jedoch trotz der geringen Mengen dieser Substanzen in dem Gemisch feststellen. Nach der Hydrierung des Steringemisches in Eisessig über Platinoxid war von den Reststerinen nur noch ein relativ großer Peak mit gleicher R R, wie  $\Delta^7$ -Stigmastenol nachzuweisen.

In anderen Rapssorten waren zum Teil in den reifen Samen noch Cholesterin, 24-Methylencholesterin und  $\Delta^{8,14}$ -Stigmastadienol in geringen Mengen vorhanden.

Die Sterinzusammensetzung in den reifenden Schoten (Tabelle 7) unterscheidet sich wesentlich von der in den Samen.

Die unreifen Schoten enthalten kein Brassicasterin; nur in den reifen Schoten konnten 2% dieses für Raps typischen Sterins nachgewiesen werden. Dafür ist der

Tabelle 7. Sterinzusammensetzung der Schoten in verschiedenen Reifestadien

Verbindung	Alter, Tage nach der Blüte						Sterine mg/100 g reife Schoten
	35	42	49	56	63	70	
Cholesterin	1,7	1,3	1,4	2,6	2,4	2,5	1,6
Brassicasterin	—	—	—	—	—	2,0	1,3
Campesterin	7,7	7,2	7,1	6,3	6,5	15,8	10,2
Stigmasterin	8,2	11,7	14,3	20,6	22,9	17,9	11,6
Sitosterin	82,4	79,8	77,2	70,5	68,2	61,8	40,0

Gehalt an Stigmasterin, das in den Samen nicht vorkommt, relativ hoch. Das Hauptsterin ist wiederum Sitosterin. Für die aktive Sterinsynthese in den wachsenden Schoten spricht die bereits von anderen Autoren [3] beobachtete Abnahme des Sitosteringehalts und die Zunahme des Stigmasteringehalts. Neben Campesterin sind noch geringe Mengen an Cholesterin vorhanden. Die in den Samen in geringen Mengen gefundenen Sterine mit längeren relativen Retentionszeiten als Sitosterin fehlen in den Schoten völlig.

#### EXPERIMENTELLES

In den jeweils im Abstand von 7 Tagen genommenen Proben wurden die Samen von den Schoten getrennt, durch Gefriertrocknung der Feuchtigkeitsgehalt bestimmt und die Gesamtlipide erschöpfend mit Hexan extrahiert. Dann wurde nach der DGF-Einheitmethode C-III 1a der Gehalt an unverseifbaren Substanzen ermittelt und im Unverseifbaren durch Digitionidfällung [5] der Gesamtsteringehalt bestimmt. Durch Zersetzen der Digitonide mit Pyridin wurden die freien Sterine gewonnen, über Kieselgelplatten gereinigt [6], und die Sterinzusammensetzung qualitativ und quantitativ gaschromatographisch ermittelt: Perkin-Elmer F22 mit FID, 3,5 m × 4 mm Glassäulen, Trägergasstrom ( $N_2$ ) eingestellt auf eine  $R_f$  von 30 min für Cholesterin-TMSi-Äther, 4 verschiedene stationäre Phasen: 3% OV 25 auf Supelcoport, 100–120 mesh, 265°; 3% QF 1 auf Chromosorb W, DMCS treated, acid washed, 80–100 mesh, 220°; 3% HJ-EFF-8BP auf Chromosorb W, DMCS treated, acid washed, 80–100 mesh, 245°; und 3% SE 30 auf Supelcoport, 100–120 mesh, 238°. Die Sterine wurden als TMSi-Äther getrennt. Aus der Seifenlösung wurden nach Abtrennen des Unverseifbaren die freien Fettsäuren isoliert, über 0,3 mm dicken Kieselgel G-Platten (Fließmittel Hexan-

Äther-Eisessig 80:20:1) gereinigt und ebenfalls gaschromatographisch untersucht. Als Säulenfüllungen wurden verwandt 10% Silar 5 CP auf Gas-Chrom P, 100–120 mesh, 150–190°; 6% DEGS auf Diatoport, 80–100 mesh, 160°. Die quantitative Auswertung erfolgte vollautomatisch mit Hilfe eines Computers. Die Vergleichssubstanzen 24-Methylencholesterin,  $\Delta^5$ -Avenasterin [7],  $\Delta^7$ -Avenasterin und  $\Delta^{7,24(25)}$ -Stigmastadienol [8] wurden aus Sonnenblumenöl isoliert.  $\Delta^{5,7}$ -Stigmastadienol wurde nach Kircher [9] synthetisiert und daraus nach Barton [10] das  $\Delta^{7,14}$ -Stigmastadienol sowie nach Fieser *et al.* [11] das  $\Delta^{8,14}$ -Stigmastadienol hergestellt.  $\Delta^7$ -Stigmastadienol wurde gewonnen aus  $\Delta^{5,7}$ -Stigmastadienol durch Hydrierung der  $\Delta^5$ -Doppelbindung mit Raney-Ni in Benzol.

#### LITERATUR

1. Ingram, D. S., Knights, B. A., McEvoy, I. J., und McKay, P. (1968) *Phytochemistry* **7**, 1241.
2. Thies, W. (1971) *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **73**, 710.
3. Geuns, J. M. C. (1973) *Phytochemistry* **12**, 103.
4. Allen, C. F., Good, P., Davis, H. F., Chisum, P. und Fowler, St. D. (1966) *J. Am. Oil Chem. Soc.* **43**, 223.
5. Homberg, E. und Seher, A. (1972) *Z. Lebensm. Untersuch. Forsch.* **149**, 129.
6. Homberg, E. und Seher, A. (1972) *Z. Lebensm. Untersuch. Forsch.* **148**, 133.
7. Vogel, H. (1975) Dissertation, Universität Münster.
8. Homberg, E. E. und Schiller, H. P. K. (1973) *Phytochemistry* **12**, 1767.
9. Kircher, H. W. (1974) *Lipids* **9**, 623.
10. Barton, D. H. R. und Brooks, C. J. W. (1951) *J. Chem. Soc. (London)* 277.
11. Fieser, M., Rosen, W. E. und Fieser, L. F. (1952) *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 5397.