

## ÜBER DEN CHEMISCHEN AUFBAU DES KARTOFFELKORKES

C.H.Brieskorn und P.H.Binnemann

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie  
der Universität Würzburg

(Received in Germany 8 February 1972; received in UK for publication 14 February 1972)

Aus der Schale der Kartoffelsorte "Mittelfröhe Irmgard" erhielten wir suberinangereicherten Kork, indem wir nach mechanischer Beseitigung der Parenchymanteile alle lösbaren Bestandteile einschließlich der Cellulose (mit  $ZnCl_2/HCl$ ) mit verschiedenen Solventien entfernten. Die Hauptmenge der Wachse der Schalensubstanz war im Petrolätherauszug enthalten. Durch Säulenchromatographie über  $SiO_2$  isolierten wir aus dem unverseiften Petrolätherextrakt n-Alkane und n-Alkanole, aus dem verseiften Petrolätherextrakt n-Monocarbonsäuren (s. Tab. 1)

Tabelle 1

Homologe Reihen	Zahl der C-Atome	Dominierende Komponent.
n-Alkane	$C_{17} - C_{33}$	ungeradzahlig
n-Alkanole	$C_{24} - C_{30}$	geradzahlig
aliphatische gesättigte n-Monocarbonsäuren	$C_{16} - C_{32}$	geradzahlig

Die Zugehörigkeit zu den oben genannten Verbindungsklassen bewiesen wir mittels IR-Spektroskopie. N-Alkane, n-Alkanole und n-Monocarbonsäuren zeigten die für sie typischen, in der Literatur schon oft beschriebenen IR-Spektren. Die einzelnen Homologen trennten wir mittels GLC unter Verwendung verschiedener flüssiger Phasen (SE 30/3% und OV 1/3%), wobei wir die Alkohole und Carbonsäuren als Acetate bzw. Methylester einsetzten. Die Einzelkomponenten identifizierten wir mit authentischen Substanzen, mittels der Beziehung zwischen Retentionszeit und C-Atom-Anzahl nach James und Martin (1), sowie nach den von Wehrli und

Kovats (2,3) berechneten Retentionsindices. Beim Verseifen des Korks gingen 57 % Suberin in Lösung. Der Rückstand von 43 % bestand im wesentlichen aus Lignin. Das alkalische Filtrat wurde lyophilisiert und mit Äther wurden die durch die Verseifung freigegebenen Alkane und Alkanole extrahiert (s. Tab. 2). Strukturbeweis und Auftrennung erfolgten wie bereits oben bei der Aufarbeitung

Tabelle 2

Von Suberin eingeschlossene n-Alkane und n-Alkanole	Zahl der Homologen	Zahl der C-Atome	Bisher als Korkbestandteile noch nicht erwähnt
n-Alkane	25	C <sub>16</sub> - C <sub>40</sub>	C <sub>35</sub> - C <sub>40</sub>
n-Alkanole (C <sub>27</sub> und C <sub>29</sub> ) sind eventuell verzweigtkettig	14	C <sub>16</sub> - C <sub>30</sub> (ohne C <sub>17</sub> )	C <sub>16</sub> , C <sub>18</sub> , C <sub>19</sub> sowie C <sub>27</sub> - C <sub>30</sub>

Tabelle 3

Aliphatische Carbonsäuren des Suberins	Zahl der Homologen	Zahl der C-Atome	Bisher als Korkbestandteile noch nicht erwähnt
Gesättigte n-Monocarbonsäuren	12	C <sub>12</sub> , C <sub>14</sub> , C <sub>15</sub> , C <sub>16</sub> , C <sub>18</sub> , C <sub>20</sub> , C <sub>22</sub> , C <sub>24</sub> , C <sub>26</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>29</sub> , C <sub>30</sub>	alle Verbindungen
Einfach ungesättigte Monocarbonsäuren	5	C <sub>14</sub> , C <sub>16</sub> , C <sub>18</sub> , C <sub>20</sub> , C <sub>22</sub>	alle Verbindungen
Doppelt ungesättigte Monocarbonsäuren	1	C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub>
Gesättigte n-Dicarbonsäuren	8	C <sub>16</sub> , C <sub>18</sub> , C <sub>20</sub> , C <sub>21</sub> , C <sub>22</sub> , C <sub>23</sub> , C <sub>24</sub> , C <sub>26</sub>	C <sub>16</sub> , C <sub>20</sub> , C <sub>21</sub> , C <sub>23</sub> , C <sub>24</sub> , C <sub>26</sub>
Einfach ungesättigte Dicarbonsäuren	3	C <sub>17</sub> , C <sub>18</sub> , C <sub>20</sub>	C <sub>17</sub> und C <sub>20</sub>
n-Hydroxymonocarbonsäuren	11	C <sub>16</sub> , C <sub>18</sub> - C <sub>26</sub> , C <sub>28</sub>	C <sub>19</sub> , C <sub>21</sub> , C <sub>23</sub> , C <sub>25</sub> , C <sub>26</sub> , C <sub>28</sub>
Einfach ungesättigte (ω)-Monohydroxysäuren	3	C <sub>18</sub> , C <sub>22</sub> , C <sub>24</sub>	C <sub>22</sub> und C <sub>24</sub>
9.10-Dihydroxyoctadecandisäure	1	C <sub>18</sub>	bereits beschrieben
9.10.18-Trihydroxyoctadecansäure	1	C <sub>18</sub>	bereits beschrieben

des Petrolätherextraktes beschrieben. Von den Alkanolen stellten wir zusätzlich die Trimethylsilyläther her und klärten die Einzelkomponenten über eine GC-MS-Kopplung auf (Fragmente s. Tab. 4). Das Lyophilisat wurde nach dem Lösen in Methanol mittels eines sauren Ionenaustauschers neutralisiert. Nach dem Überführen in die Methylester mit Diazomethan lassen sich die verschiedenen polaren Carbonsäuregruppen des Suberins (s. Tab. 3) durch Säulenchromatographie über  $\text{SiO}_2$  trennen. Die Identifizierung der homologen Reihen der Substanzen Nr. I, V und VII (s. Tab. 4) erfolgte ir-spektroskopisch. Bei den Monocarbonsäure-

Tabelle 4

Nr.	Substanzen	Molekülionen, typische Fragmente und Schlüsselbruchstücke in m/e	Literatur
I	Alkanol-TMSi-Äther	75, 83, 97, 103, M-15 Basepeak: 75	(5, 6)
II	Gesättigte n-Mono-carbonsäuremethylester	74, 87, 143, M-43, M-31, $\text{M}^+$ Basepeak: 74	(7)
III	n-Monocarbonsäuremethyl-ester mit einer Doppelbindung	55, 74, 83, 87, 97, M-74, M-32, $\text{M}^+$ Basepeak: 55	(12)
IV	n-Monocarbonsäuremethyl-ester mit zwei Doppelbindungen	67, 74, 81, 87, 95, M-74, M-31, $\text{M}^+$ Basepeak: 67	(11)
V	Gesättigte Dicarbonsäuremethylester	74, 84, 87, 98, M-123, M-105, M-92, M-73, M-64, M-31 Basepeak: 98	(6, 8)
VI	Dicarbonsäuredimethyl-ester mit einer Doppelbindung	55, 67, 74, 81, 95, 98, M-92, M-64, M-50, M-32, $\text{M}^+$ Basepeak: 67	(6, 9)
VII	$\omega$ -Trimethylsilyloxy-carbonsäuremethylester	73, 75, 89, 103, 146, 159, M-122, M-90, M-47, M-31, M-15 Basepeak: 75, M-31 oder M-15	(4, 6, 9, 10)
VIII	$\omega$ -Trimethylsilyloxy-carbonsäuremethylester mit einer Doppelbindung	73, 75, 81, 95, 103, 109, 129, 146, 159, M-47, M-31, M-15, $\text{M}^+$ Basepeak: 75	(10)
IX	9.10.Di-(trimethylsilyloxy)-octadecandisäure-dimethylester	73, 109, 129, 147, 155, 243, 259, M-121: 397, M-31: 487, M-15: 503 Basepeak: 259	(6, 9, 10)
X	9.10.18.Tri-(trimethylsilyloxy)-octadecan-carbonsäuremethylester	73, 81, 103, 129, 147, 155, 259, 303, 332, M-31: 531, M-15: 547 Basepeak: 73	(9)

und Dicarbonsäuremethylestern lag die C=O-Schwingung bei  $1740\text{ cm}^{-1}$ , bei den Monohydroxycarbonsäuremethylestern bei  $1730\text{ cm}^{-1}$ . Die Monohydroxycarbonsäuremethylester haben zusätzlich eine ausgeprägte breite OH-Valenzbande zwischen  $3300 - 3500\text{ cm}^{-1}$ . Zur Identifizierung der Substanzen Nr. II, III, V und VII (s. Tab. 4) mittels GLC zogen wir, wie bereits oben beschrieben, authentische Substanzen und die Beziehung zwischen Retentionszeit und C-Atom-Anzahl heran (1), sowie die GC-MS-Kopplung. Hierbei setzten wir die Methylester bzw. TMS-Äthermethylester ein (Molekülionen und Fragmente s. Tab. 4). Auftrennung und Identifizierung der Substanzen Nr. IV, VI, VIII, IX und X (s. Tab. 4) führten wir nur über eine GC-MS-Kopplung unter Verwendung der oben genannten Derivate durch (Fragmente s. Tab. 4). Bei den in Tab. 4 angegebenen Molekülionen und Fragmenten bezogen wir uns auf die in Tab. 4 angeführten Literaturspektren. Alle GC-MS-Kopplungen wurden ausgeführt an den Geräten Varian CH 7/Varian 1400 oder LKB 9000 unter Verwendung von 3 % bzw. 1 % SE 30 und 3 % OV 1 für die GLC.

Für finanzielle Unterstützung danken wir dem Fonds der chemischen Industrie, Frankfurt/Main, für massenspektrometrische Untersuchungen der Firma Varian-MAT, Bremen, sowie den Herren Dr. H. Egge und Dr. U. Murawski, Institut für Physiologische Chemie der Universität Bonn.

#### Literatur:

- 1) A.T.James und A.J.P.Martin, Biochem. J. 50, 679 (1952)
- 2) E.Kovats, Helv. Chim. Acta 41, 1915 (1958)
- 3) E. Kovats und E. Wehrli, Helv. Chim. Acta 42, 2709 (1959)
- 4) L. Kabelitz, Dissertation Universität Würzburg (1970) und C.H.Brieskorn und L. Kabelitz, Phytochemistry 10, 3195 (1971)
- 5) A.G.Sharkey, R.A.Friedel und S.H.Langer, Anal. Chem. 29, 770 (1957)
- 6) D.H.Hunnemann, Dissertation University of Bristol (1970)
- 7) R.Ryhage und E.Stenhagen, Ark. Kemi 13, 523 (1959)
- 8) R.Ryhage und E.Stenhagen, Ark. Kemi 14, 497 (1959)
- 9) G.Eglinton und D.H.Hunnemann, Phytochemistry 7, 313 (1968)
- 10) G.Eglinton und D.H.Hunnemann, Org. Mass Spektrom. 1, 593 (1968)
- 11) W.Vetter, W.Walther und M.Vecchi, Helv. Chim. Acta 54, 1599 (1971)
- 12) K.Biemann, Mass Spectrometry, S. 254 McGraw-Hill, New York 1962