

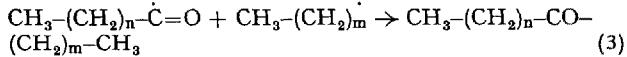
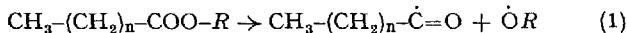
Die Darstellung der Fettsäuremethylester erfolgte ganz analog der früher¹ beschriebenen. Nach der Destillation im Hochvakuum wurde das Fettsäuregemisch gaschromatographisch analysiert (siehe Tabelle I). Die Berechnung der einzelnen Komponenten erfolgte wie bereits beschrieben¹ aus dem Gemisch der hydrierten Fettsäuremethylester.

Wie aus Tabelle I ersichtlich, ist der Gehalt an C_{16} -Triensäure in den Spinatchloroplasten auffallend hoch, während diese in den Chloroplastenfettsäuren der anderen untersuchten Arten nur spurenweise enthalten ist. Die C_{16} -Monoensäure der Spinatchloroplasten erwies sich bezüglich des Retentionsvolumens im Gaschromatogramm identisch mit der Δ^3 -trans-Hexadecensäure^{3,4}. Da bereits eine Untersuchung der Gesamt fettsäuren aus Spinatblättern vorliegt, können diese nun mit denjenigen der Chloroplasten verglichen werden (Tabelle II).

Aus diesen Befunden dürfte der Schluss gezogen werden, dass die ungesättigten Fettsäuren der C_{16} -Reihe für Spinat-Chloroplasten spezifisch sind⁵.

Zur Bildung von Carbonylverbindungen in Fetten nach Einwirkung von Elektronenstrahlen

In einer vorangegangenen Mitteilung ist über die Bildung mittelkettiger Fettsäurereste in elektronenbestrahlten Fetten berichtet worden¹. Als weitere Spaltprodukte treten unter anderem Carbonylverbindungen auf². Diese entstehen, soweit oxydative Veränderungen ausgeschlossen werden, vorwiegend durch Spaltung der Ester-C-O-C-Bindung und Reaktion der entstandenen Radikale mit Wasserstoff oder anderen Radikalen:



Um eine Aussage über die gebildeten Carbonylverbindungen machen zu können und um festzustellen, ob Gleichung 2 oder Gleichung 3 der wahrscheinlichere Vorgang ist, wurden sowohl das Wasserdampfdestillat als auch die flüchtigen Anteile des Unverseifbaren der unter Luftzutritt bestrahlten Fette (Elektronen, 1 MeV, Van-de-Graaff-Generator) im Gaschromatographen getrennt. Die Peroxydzahlen der bestrahlten Fette lagen zwischen 20 und 35 ml (0,002 n-Na₂S₂O₈/g Fett). Das Wasserdampfdestillat (Figur 2A) enthält nach Abtrennung der niederen Fettsäuren Aldehyde, Ketone, flüchtige Hydroxyverbindungen und Kohlenwasserstoffe (soweit letztere unter den gegebenen Bedingungen überhaupt getrennt werden). Da Aldehyde beim Verseifen weitgehend zerstört werden, sind im flüchtigen Anteil des Unverseifbaren vorwiegend Ketone (Figur 1 und 2) enthalten (Reaktion der C=O-Körper mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin). Hydroxyverbindungen treten nur auf, soweit sie beim Ausschütteln der Seifenlösungen mit 50%igem Alkohol nicht in diesen übergehen. Kohlenwasserstoffe bis C_{12} werden kaum zurückgehalten und erscheinen gleich zu Beginn des Fraktogramms.

Wie man aus Figur 2 sieht, entstehen mehr Ketone als Aldehyde, das heißt, die Reaktion nach Gleichung 3 ist wahrscheinlicher als die nach Gleichung 2. Es treten vor allem Aldehyde bis zu 9, in geringen Mengen auch solche mit 11 C-Atomen auf, während die entstandenen Ketone, wie zu erwarten, auch mehr als 9 Kohlenstoffatome enthalten können.

Summary. The fatty acids of two samples of chloroplasts from *Spinacia oleracea* have been investigated quantitatively. They contain many polyenoic fatty acids (more than 70% of the total fatty acids); amongst these, a relatively high content of C^{16} -trienoic acid is remarkable. Moreover, the presence of the Δ^3 -trans-hexadecenoic acid, recently detected in plants, is noteworthy.

HILDEGARD DEBUCH

Physiologisch-Chemisches Institut der Universität Köln (Deutschland), 13. August 1961.

³ H. KNIPPRATH, Diss. Köln (1961).

⁴ H. DEBUCH, Z. Naturforschung, 16b, 562 (1961).

⁵ Die Arbeit wurde durch Mittel der deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Wie aus Figur 1 und 2 zu erkennen ist, besteht ein Unterschied zwischen den Ketonen, die bei der Bestrahlung ungesättigter und gesättigter Triglyceride entstehen. In dem Unverseifbaren gesättigter Triglyceride (Tripalmitin) sind im Gegensatz zu dem ungesättigter Fette (Olivenöl, Sojaöl, Erdnussöl) noch längerkettige C_{13} - bis C_{16} -C=O-Verbindungen (Figur 1) und in geringen Mengen auch Substanzen mit mehr als 16 C-Atomen zu finden (in Figur 1 nicht mehr zu erkennen, da sie erst bei höherer Kolonnentemperatur ausreichende Flüchtigkeit besitzen). Außerdem findet man in Tripalmitin, ähnlich auch in Palmitinsäure und zu einem kleineren Teil auch in be-

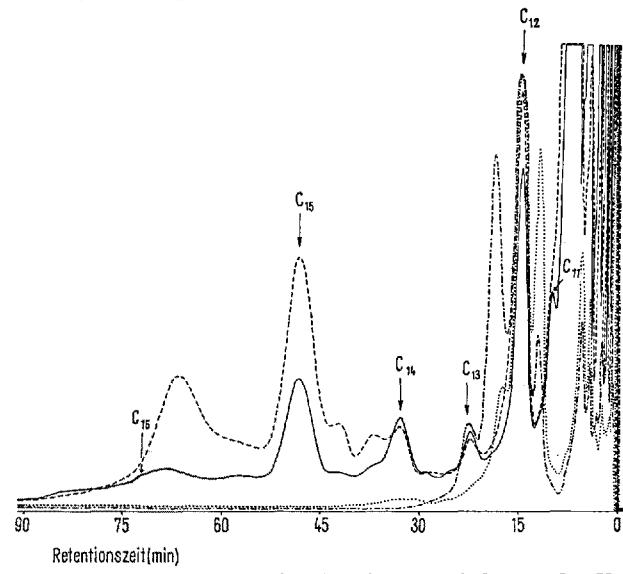


Fig. 1. Gaschromatogramm der flüchtigen Verbindungen des Unverseifbaren aus 1,25 g Fett nach Bestrahlung mit 100 Mrad. — Tripalmitin, - - - Palmitinsäure, Olivenöl, - - - - Sojaöl. Kolonne: 1,80 m Carbowax-4000-Dioleat, 186°C; 1,4 atü H₂. (In den unbestrahlten Fetten sind Carbonylverbindungen mit mehr als 11 C-Atomen nicht in merklichen Mengen nachzuweisen.)

¹ H. LÜCK und R. KOHN, Exper. 17, 109 (1961).

² J. R. CHIPAULT, O. S. PRIVETT, G. R. MIZUMO, E. C. NICKELL und W. O. LUNDBERG, Ind. eng. Chem. 49, 1713 (1957). — D. A. LANG und B. E. PROCTOR, J. Amer. Oil chem. Soc. 33, 237 (1956). — K. TÄUFEL, R. ZIMMERMANN und R. HUBER, Naturwissenschaften 47, 355 (1960). — L. A. WITTING und B. S. SCHWEIGERT, J. Amer. Oil chem. Soc. 35, 413 (1958). — L. R. DUGAN und P. W. LANDIS, J. Amer. Oil chem. Soc. 33, 152 (1956).

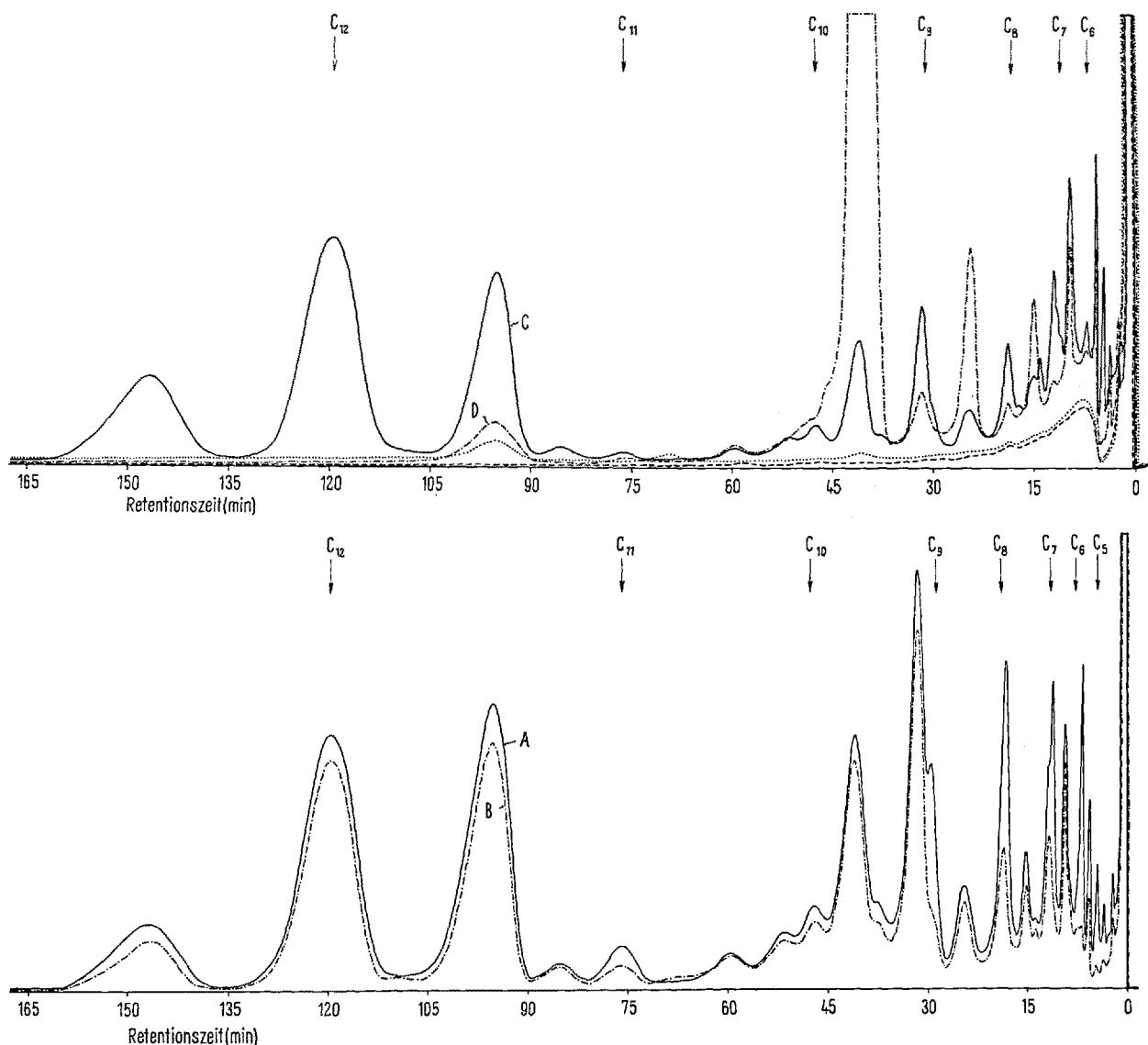


Fig. 2. Gaschromatogramme A: — Wasser dampfdestillat aus 12,5 g Erdnussöl, 100 Mrad bestrahlt, B: - - - - - dasselbe Wasser dampfdestillat alkalibehandelt, C: - - flüchtige Verbindungen des Unverseifbaren aus 1,25 g Erdnussöl, 100 Mrad bestrahlt, D: - - flüchtige Verbindungen des Unverseifbaren aus 0,6 g Tripalmitin, 100 Mrad bestrahlt, --- unbestrahltes Erdnussöl, unbestrahltes Tripalmitin, Kolonne: Resoflex 4 m, Temp. 130°C, 1,4 atü H₂.

strahltem Rinderfett relativ grosse Mengen ungesättigter C₉-Ketone. In den genannten Ölen sind dagegen mehr ungesättigte C₁₁- und C₁₂-Ketone nachzuweisen (Figur 2).

Aus den Versuchsergebnissen ist weiter zu folgern, dass bei der Bildung von Carbonylverbindungen in Fetten durch ionisierende Strahlen nicht nur eine einfache Spaltung der Ester-C-O-C-Bindung erfolgt – sonst müssten noch mehr C=O-Verbindungen mit 16, 18 oder mehr C-Atomen entstehen – sondern dass vielfach gleichzeitig auch eine Spaltung der Fettsäurekette stattfindet oder umgekehrt, dass bei Sprengung der Fettsäurekette zum Teil auch die Ester-C-O-C-Bindung reisst. Die Spaltung muss, wie bereits früher angenommen¹, bevorzugt in der Mitte der Fettsäurekette erfolgen, wobei die Lage der Doppelbindung einen Einfluss hat.

In den Gaschromatogrammen (Figur 2) erscheinen mehr als 20 C₄- bis C₁₂-Bruchstücke. Folgende Komponenten konnten bisher identifiziert oder mit grosser Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden: Pentanal, Pentalen, Hexanal, Hexenon, Heptanal, Heptenon, Octanal, Octanon, Octenon, Nonanal, Nonenon, Decanon, Decenon,

Undecanal, Undecanon, Undecenon, Dodecanon und Dodecenon.

Summary. Investigations of the formation of carbonyl compounds in fats subjected to electron rays (100 Mrad) have been reported. More than 20 different substances can be determined by gasliquid-chromatography. The splitting of the ester-C-O-C-bonds is mostly accompanied by a fracture of the fatty acid chain and carbonyl compounds with 6 to 12 C-atoms are essentially formed (aldehydes mostly up to 9 C-atoms). A relatively high concentration of unsaturated C₉-ketones and a small amount of ketones with more than 13 C-atoms has been found in irradiated tripalmitin and palmitic acid. None of these higher compounds could be detected in unsaturated oils, which contain more C₁₁- and C₁₂-ketones.

H. LÜCK und R. KOHN

Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München (Deutschland), 16. Oktober 1961.