

Physiologische Untersuchungen über Umwandlungen des Öles im reifenden Sonnenblumensamen

Von BERNHARD BÜCKLE, Königsberg (Pr.)

Mit 30 Zahlenkurven und 7 Figuren

MATTHES (1) hat es durch seine Arbeit, in welcher er sich mit den Umwandlungen des Öles im keimenden Sonnenblumensamen befaßte, ermöglicht, gewisse Einblicke in den Abbau des Öles zu tun. Desgleichen wurde es dort wahrscheinlich gemacht, daß Säuren von hohem Molekulargewicht sich bei der Wandlung in Zucker zunächst in solche mittleren und dann in Säuren niederen Molekulargewichtes spalten.

Aus diesen Gründen lag der Gedanke nahe, mit denselben Hilfsmitteln der Ölanalytik auch die Wandlungen bei dem umgekehrten Prozeß, also beim Aufbau der fetten Öle zu erforschen.

Zu diesem Zwecke war ein ganzes Beet des Botanischen Gartens mit derselben Sonnenblumenrasse, wie sie MATTHES für seine Arbeit verwandte, besetzt worden und mir die Aufgabe gestellt, die Samen vom Beginn der Ölbildung an zu untersuchen. Als Ende dieser Untersuchungen wurde die Reife der Samen festgesetzt.

Es ist bekannt, daß die Samen beim Reifen zunächst transportfähige Reservestoffe geliefert bekommen. Auch der *Helianthus*-samen besitzt ein vorübergehendes Speichergewebe, welches Stärke führt, jedoch kommt dieses nie über die Ausbildung einer Gallerte hinaus. Die in die vorübergehende Lagerform, also in Stärke verwandelten Kohlehydrate werden nämlich sehr frühzeitig vom Embryo aufgesogen.

Die Fruchtschale bildet sich anscheinend gleich anfangs in ihrem fast endgültigen Ausmaße wie ein Mantel aus, in den der Samen dann „hineinwächst“, denn von einem gewissen Stadium ab bleiben die Früchte fast gleich groß. Bei noch jungen Früchten erscheint die Fruchtschale in ihrem Innern schwammig, wogegen ihre Außenseite fester ist.

Die Samenschale dagegen, welche als lederiges Häutchen erkennbar ist, hat ein bedeutend längeres Wachstum und umhüllt noch das intermediäre Gallertendosperm. Mit der Ausdehnung des

Embryo wird die Samenschale zunächst noch bei Gegenwart des Endosperms, dann aber auch nach dessen Resorption weiter gedehnt. Hierbei wird der schwammige innere Teil der Fruchtschale stark zusammengepreßt und nur der feste äußere Mantel bleibt unverändert erhalten.

Will man also die einzelnen Übergangsstadien studieren, so ist nur die Fruchtschale zu entfernen. Der ganze übrige innere Teil kann verarbeitet werden, da die Stärkemengen des Endosperms sich nur in Zucker umwandeln und die Samenschale verhältnismäßig nur sehr wenig zunimmt. Auch ist zu erwarten, daß noch während der Ölbildung Stoffe durch die Nabelgefäße zugeführt werden.

Als Bezugsgröße, welche in diesem Falle als einzige vergleichbare Werte geben kann, kommt allein der Wert eines nur von der Fruchtschale befreiten Samens in Frage, auch darf eine Befreiung des Samens von Endosperm und Samenschale nicht vorgenommen werden, erstens weil dieses immer mit Verlusten verbunden sein muß und zweitens das Endosperm so stark festhaftet, daß es nur sehr schwer restlos zu entfernen ist. Man würde dadurch schwer abwägbare Ergebnisse erhalten. Weil ferner die mikroskopische Untersuchung deutlich zeigte, daß die Umwandlung in Öl nur im Embryo erfolgt und meine Aufgabe das Studium der Umsätze im ätherlöslichen Teile war, konnte nur so gearbeitet werden.

Es beziehen sich deshalb alle Zahlen, bis auf die, bei welchen es ausdrücklich angegeben ist, auf den Wert eines von der Fruchtschale befreiten Samens.

Eine weiter hier zu erörternde Frage ist die Altersbestimmung der Stadien. Hierbei ging ich von der Voraussetzung aus, daß bei reicher Bestäubung der Blüten die Zeit den besten Maßstab gibt, die seit dem Aufblühen der letzten Blüten der etwa gleich großen Blütenköpfe verstrichen war. Absichtlich wurden nur fast gleich große Endblütenstände des Stengels gewählt, und um diesen reichliche Nahrungsmengen zukommen zu lassen, sämtliche Seitenblütenstände entfernt. Da sich in der Nähe der Beete einige Bienenkörbe befanden, war, wie es auch der Augenschein zeigte, für eine reichliche Bestäubung Sorge getragen. Es mußten nun die Blütenköpfe vor einer Ausplünderung durch Vögel geschützt werden, wozu ich sie in Gazebeutel hüllte.

Als Intervalle zwischen den einzelnen Stadien wurden je fünf Tage gewählt. Wenn auch die Einzelringe eines Blütenkorbes einen gewissen Altersunterschied aufwiesen, so dauerte das Aufblühen des gesamten Kopfes doch immer 4—6 Tage. Ein hier selbstverständlich stark mitsprechender Umstand war das Wetter, jedoch glich die weite Zeitspanne, die zwischen den einzelnen Entnahmen der Samen lag, diesen nie zu beseitigenden Altersunterschied der einzelnen Früchte etwas aus. Das Wetter war bis auf die beiden letzten Stadien ziemlich günstig, nur diese beiden hatten unter einer längeren Regenperiode zu leiden, während es sonst bei nur ganz wenigen Regentagen gleichmäßig warm war.

Die weitere Behandlung der Einzelfrüchte sei im folgenden beschrieben: Nur wirklich gute Samen kamen zur Verwendung. Alle Kümmerlinge, die übrigens nur in verschwindender Anzahl vorhanden waren, wurden von Anfang an ausgeschaltet. Die Fruchtschale ließ sich ohne Verletzung der Samenschale entfernen, worauf die so gewonnenen Einzelsamen gezählt und ihr Frischgewicht bestimmt wurde.

Im Anfang trocknete ich die Samen, ohne sie zu zerreiben, auch lag, wie bei MATTHES (1) die Trockentemperatur zwischen 70° und 80°; jedoch ist dieses Trockenverfahren sehr langwierig, denn es waren mindestens acht Stunden nötig, um die Samen auf ein konstantes Trockengewicht zu bringen. Im Anfang der Samenreifung, wo die Ölmenge noch sehr gering war, trockneten die Samen noch verhältnismäßig leicht, aber bei ansteigendem Ölgehalt, in späteren Stadien also, ging dieses Trocknen erheblich schlechter und nahm bis 12 Stunden in Anspruch. Aus diesem Grunde verließ ich später diese langwierige Methode und ging zu einem bedeutend schnelleren Verfahren über. Hierzu wurden die ungetrockneten Samen quantitativ verrieben und mit mehr als der gleichen Menge frisch hergestellten entwässerten Natriumsulfats (*Natrium sulfuricum siccum* Phg. VI) vermengt. Dieses hat die angenehme Eigenschaft, schon bei gewöhnlicher Temperatur energisch Wasser zu binden. Um die Porosität dieser an und für sich schon lockeren Masse noch zu erhöhen, wurde ein Zusatz von geglühtem Seesand gegeben. Das so bereitete Gemisch wurde dann ohne Verlust in SOXHLET-Hülsen gebracht und ebenso lang wie bei dem ersten Verfahren mit Petroläther extrahiert. Nach einiger Zeit der Extraktion wurde diese einmal unterbrochen und, um bei ihrer Fortsetzung vollständiges Extrahieren zu erzielen, die

Masse nochmals zerrieben. Natürlich mußte die Trockensubstanz bei diesem Verfahren in einer gesonderten Probe bestimmt werden.

Vergleichende Versuche zwischen dieser sehr raschen und jede chemische Veränderung beim Trocknen ausschließenden Methode und der anderen anfangs angewandten, ergaben dieselbe Ölmenge, so daß man die Zahlen ohne alles weitere miteinander vergleichen kann. Ebenso zeigte ein Vergleich der Konstanten der nach den beiden Verfahren gewonnenen Öle kaum einen Unterschied, so daß sich auch alle diese Ergebnisse in eine Versuchsreihe einordnen lassen.

Auf die übrigen Methoden der Analytik näher einzugehen, erübrigt sich, da sie aus früheren Arbeiten hinreichend bekannt sind. Es sollen deshalb nur einige Verfahren besprochen werden, die in den früher veröffentlichten Arbeiten gar nicht angewandt worden sind, oder die teils mehr oder minder von diesen abweichen.

Neu ist in vorliegender gegenüber den früher in unserer Schule entstandenen Arbeiten die Bestimmung des Unverseifbaren. Dieses Verfahren ist teilweise RÖTTGERS (2) Nahrungsmittelchemie 1907 entnommen. Jedoch konnten die von ihm zur Untersuchung vorgeschriebenen 10 g Öl wegen des zu geringen zur Verfügung stehenden Ölvorrates nicht angewandt werden. Ich mußte mich mit 2—2,5 g begnügen, was jedoch ohne große Bedeutung für die Ergebnisse war, da nur Vergleichswerte erhalten werden sollten. Dieses Öl verseifte ich nach der aus MATTHES-ZIEGENSPECK (3) bekannten Methode und dunstete dann den zur schnelleren Verseifung zugesetzten Alkohol ab. Die zurückbleibende Seife wurde in ca. 50 ccm Wasser gelöst und im Scheidetrichter mit 50 ccm Petroläther ausgeschüttelt. Nach gründlichem Auswaschen des Petroläthers mit Wasser wurde dieser verjagt und der das Unverseifbare darstellende Rückstand bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Eine früher auch nicht ausgeführte Untersuchung ist außer der Bestimmung der Hydroxylzahl des Öles die der Fettsäure, die hier noch kurz beschrieben sei. Hierzu wurde wieder nach dem bekannten Verfahren das Öl verseift und die erhaltene Seife in 50 ccm abgekochten, destillierten Wassers gelöst, um mit Schwefelsäure gespalten zu werden. Als Lösungsmittel der Fettsäure diente Petroläther, der dann verjagt wurde. Nach Trocknen

der Fettsäure konnte nun die Hydroxylzahl derselben nach der von früher bekannten Methode bestimmt werden.

Anders als bei MATTHES (1) wurde dann noch die SCHMID-BONDZYNSKI-Zahl in Anwendung gebracht, welche ich nicht mit Trockensubstanz, sondern mit dem nach der SOXHLET-Methode gewonnenen Öl ausführte. Hierbei verfuhr ich folgendermaßen. In eine GOTTLIEB-ROSESche Röhre wurden 0,3—0,4 g Öl gewogen, worauf die Röhre bis zur Marke 18 mit rauchender Salzsäure gefüllt wurde. Dieses Gemisch ließ ich 15 Minuten sieden. Nach Abkühlen der Lösung wurde dann mit Petroläther aufgefüllt und von nun an nach MATTHES-ZIEGENSPECK (3) verfahren.

Der Besprechung der Methoden soll die Erklärung der im folgenden gegebenen Kurven resp. der nicht reproduzierten Unterlagen unserer Zahlenkurven folgen:

Auf der Waagerechten unter allen Kurven sind für die zwölf untersuchten Stadien zwölf Teile gezeichnet, die in der Reihenfolge der einzelnen Entnahmen mit den entsprechenden Zahlen 1—12 versehen sind. Als Abstand der einzelnen Stadien voneinander ist 1 cm gewählt worden.

Auf der Senkrechten sind dann nach Art der Ergebnisse mgr, % usw. bei möglichster Beibehaltung gleichen Maßstabes, um einen direkten Vergleich der einzelnen Kurven miteinander zu ermöglichen, angegeben.

Bei Doppelkurven sind, wo es notwendig war, diese verschiedenen Maßstäbe eingezeichnet. Die zweite Senkrechte bei 10 deutet an, daß wir nur bis dahin in der Auswertung unserer Resultate sicher gehen aus Gründen, die später noch angeführt werden.

Die Fragezeichen an verschiedenen Stadien in einigen Figuren erklären sich daraus, daß es nicht möglich war, diese Werte zu berechnen, da ihnen die Bezugsgröße fehlte.

Hieran anschließend soll unmittelbar zur Auswertung der Ergebnisse übergegangen werden, deren Zahlenwerte in Tabellenform eingefügt werden (siehe nachstehende Tabelle).

Die Literatur soll vorläufig vollständig unbeachtet bleiben. Sie wird am Schluß in einem besonderen Kapitel einer eingehenden Würdigung und einem Vergleich mit den hier gefundenen Ergebnissen unterzogen werden.

Wir wollen mit der einfachsten Bestimmung, dem Frischgewicht eines Samens, Zahlenkurve 1, beginnen. Bei Betrachtung

Stadium	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Frischgewicht eines Samens in mg . .	49,23	42,25	47,83	55,93	47,85	37,56	55,53	50,18	53,71	65,64	47,33	39,39
Trockengewicht eines Samens in mg . .	9,15	9,10	13,24	13,36	24,53	21,62	—	—	35,21	42,54	36,11	30,95
Ölgehalt eines Samens nach Soxhlet in mg	2,75	2,61	5,21	4,69	11,73	10,99	15,59	16,86	21,15	20,77	17,67	16,57
Ölgehalt eines Samens nach Soxhlet in Prozent	30,03	28,71	39,37	35,16	47,82	50,83	—	—	60,06	48,82	48,93	53,58
Ölgehalt eines Samens nach Schmid-Bondzynski in mg	—	—	—	4,62	11,53	10,82	14,52	15,56	19,86	19,78	17,02	16,14
Ölgehalt eines Samens nach Schmid-Bondzynski in Prozent	—	—	—	34,56	47,02	50,03	—	—	56,41	46,50	47,13	52,14
Differenz Ölgehalt Soxhlet—Schmid-Bondzynski eines Samens in mg . .	—	—	—	0,07	0,20	0,17	1,07	1,30	1,29	0,99	0,65	0,43
Differenz Ölgehalt Soxhlet—Schmid-Bondzynski eines Samens in Prozent	—	—	—	0,6	0,8	0,8	—	—	3,65	2,32	1,80	1,44
Wassergehalt eines Samens in mg . .	40,08	33,15	34,59	42,57	23,32	15,94	—	—	18,50	23,10	11,22	8,44
Trockengewicht eines fettfreien Samens in mg	6,40	6,49	8,03	8,66	12,80	10,63	—	—	14,06	21,77	18,44	14,38
Jodzahl	101,65	105,27	111,86	105,10	131,66	129,13	116,81	127,73	129,86	139,78	131,14	132,73
Jodzahl eines Samens $\times 10^3$	2,79	2,75	5,83	4,94	15,44	14,19	18,21	21,54	27,46	29,03	23,17	21,99
Säurezahl	4,38	4,36	2,08	3,54	0,95	0,94	0,82	0,68	0,51	0,68	0,69	0,65
Säurezahl eines Samens $\times 10^3$	12,03	11,40	13,97	16,64	11,16	10,36	12,78	11,73	10,74	14,22	12,12	10,71
Esternzahl	184,11	178,44	185,09	173,50	188,05	184,66	173,44	176,19	175,81	184,23	180,04	179,80
Esternzahl eines Samens	0,56	0,47	0,96	0,81	2,21	2,03	2,70	2,97	3,72	3,83	3,18	2,99
Versiefungszahl	188,49	182,80	187,77	177,04	189,00	185,60	174,26	176,32	176,32	184,91	180,73	180,44
Versiefungszahl eines Samens	0,52	0,48	0,98	0,83	2,22	2,04	2,72	2,98	3,73	3,84	3,19	2,99
Unverseifbares in Prozent	—	—	0,62	0,44	0,52	0,65	0,48	0,42	0,57	0,43	0,59	—
Unverseifbares eines Samens in mg $\times 10^{-2}$	—	—	3,24	2,09	6,14	7,51	7,51	7,00	12,04	8,84	10,40	—
Reichert-Meißl-Zahl	1,26	0,84	1,37	2,09	2,97	1,81	1,53	2,42	1,11	0,95	1,66	2,65
Reichert-Meißl-Zahl eines Samens $\times 10^3$	0,69	0,44	1,43	1,96	6,97	3,96	4,76	8,16	4,08	3,87	5,85	8,77
Polenske-Zahl	1,37	0,82	1,10	1,09	0,88	0,97	0,80	1,25	1,22	1,02	1,17	3,09
Polenske-Zahl eines Samens $\times 10^3$	0,75	0,43	1,15	1,02	2,07	2,12	2,50	4,20	5,15	4,24	4,15	10,24
Hydroxylzahl	1,35	4,40	12,16	—	41,36	18,78	38,11	2,40	7,96	8,82	18,69	—
Hydroxylzahl eines Samens	0,002	0,01	0,06	—	0,48	0,21	0,59	0,04	0,17	0,18	0,33	—
Hydroxylzahl der Ölfettsäure	—	—	—	—	5,39	—	24,13	36,27	74,51	21,77	11,71	—
Hydroxylzahl d. Ölfettsäure eines Samens	—	—	—	—	0,06	—	0,38	0,61	1,57	0,45	0,21	—

dieser Kurve können wir deutlich ein Pulsieren des Frischgewichtes feststellen. Nach einem kurzen kräftigen Abfall zwischen 1 und 2, wo bei 2 das erste Minimum zu finden ist, steigt die Größe zum ersten Maximum bei 4. Auf diesen Anstieg folgt ein ziemlich jäher Abfall zum zweiten Minimum bei 6. Ein starker Anstieg führt dann zum zweiten Maximum bei 7, nach welchem die Kurve, nur von einem kurzen Sinken zum dritten Minimum bei 8 abgesehen, eine steigende Tendenz bis 10 zum dritten und stärksten Maximum zeigt. Hier setzt ein gleichmäßiger starker Abfall ein. Trotzdem, wie schon vorher erwähnt, das 11. und 12. Stadium unter großer Feuchtigkeit zu leiden hatten, ist jener Abfall zu beobachten, der gewöhnlich mit dem Austrocknen der reifenden Samen zusammenfällt.

Zahlenkurve 1¹⁾. Frischgewicht eines Samens in mg

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Stadium
49	42	48	56	48	38	56	50	53	66	47	39	Gewicht
>		<		>		<	>		<	>	>	

Da die Fruchtschalen die Samen umhüllen, ist anzunehmen, daß die Wasserschwankungen mehr durch die Pflanze selbst als durch die Feuchtigkeit der Umgebung bedingt sind. Weil jedoch das Frischgewicht eines Samens sehr vielen und großen Einflüssen äußerer Natur unterworfen sein kann, ist meines Erachtens Vorsicht bei der Auswertung dieses Ergebnisses geboten.

Vielleicht besser zu bewerten ist schon der Wassergehalt eines Samens, den wir in Zahlenkurve 2 dargestellt sehen. Auch hier müssen wir nach einem kurzen, ziemlich starken Abfall zwischen 1 und 2 das Ansteigen zum ersten Maximum bei 4 feststellen.

Zahlenkurve 2. Wassergehalt eines Samens in mg

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Stadium
40	33	34	43	23	16	.	.	19	23	11	8	Wasser
>			<	>				<		>		

Von dieser Höhe fällt der Wassergehalt sehr stark bis zu einem Minimum bei 6 ab, um von hier schwach bis 10 zum zweiten Maximum anzusteigen, welches allerdings viel tiefer als das erste

¹⁾ Die Dicke der Zahlen gibt die Steigerung an.

bei 4 liegt. Trotz der durch reichliche Regenfälle verursachten großen Feuchtigkeit während der Reifung der beiden letzten Stadien sinkt der Wassergehalt zum Schluß auch ziemlich stark, jedoch sollen diese beiden letzten Stadien wenig ausgewertet werden, weil sie mir anomal erscheinen.

Betrachten wir zum Vergleich die Kurve des Frischgewichtes eines Samens und die des Wassergehaltes eines Samens in Zahlenkurve 3, so ist zunächst der gänzlich konforme Verlauf beider Größen von 1—4 auffallend. Wenn nun auch beide Kurven in ihrem weiteren Verlauf, soweit sie bestimmt worden sind, sich ähneln, so muß doch festgestellt werden, daß der Wassergehalt trotz des geringen Anstieges bis 10 immer mehr sinkt. Es muß meiner Meinung nach die Zufuhr von Stoffen gleichbleiben, daneben sich jedoch ein Vorgang auswirken, der ziemlich gleichmäßig

Zahlenkurve 3
Vergleich des Frischgewichtes und Wassergehaltes eines Samens in mg

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Stadium
49	42	48	56	48	38	56	50	54	66	47	39	Frischgew.
40	33	35	43	23	16	.	.	19	23	11	8	Wasser

Wasser zum Verschwinden bringt. Der Grund hierfür dürfte in der Art des Endosperms zu suchen sein. Dieses zeigt in jungen Stadien ein gallertiges Aussehen. Nach und nach werden dann seine festen Bestandteile vom Embryo, der weniger Wasser bindet, resorbiert. Infolgedessen wird der Wassergehalt eines Samens ein Maßstab für das Verhältnis des Endosperms und des Embryo im Samen sein.

Bei der weiteren Auswertung der Doppelzahlenkurve 3 kann man sagen: im Anfang erstreckt sich die Zunahme des Frischgewichtes eines Samens auf das viel Wasser führende transitorische Endosperm. Von 4 etwa ab macht sich dann aber mehr der Embryo mit seinem geringeren Wassergehalt geltend, zuletzt nimmt er in sich die festen Bestandteile des Endosperms auf, wodurch das Wasser verdunsten kann, da es nicht mehr eingequollen ist. Aus obigen Gründen muß zunächst der Wassergehalt gleichzeitig mit dem Frischgewicht steigen, während am Ende das stärkere Ansteigen des Frischgewichtes auf eine Vergrößerung des Embryo zurückzuführen ist, welche von einer nur geringen Wasserzunahme begleitet ist.

Wenden wir uns dem Trockengewicht eines Samens zu, welches nunmehr unsere maßgebende Größe ist, dessen Verlauf uns Zahlenkurve 4 zeigt, so können wir ein ziemlich gleichmäßiges Ansteigen desselben, welches nur von einer kurzen Verflachung zwischen 3 und 4 und einem geringen Absinken zwischen 5 und 6 unterbrochen ist, bemerken. Von 10 an ist dann wieder der starke Abfall auffallend.

Zahlenkurve 4. Trockengewicht eines Samens in mg

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Stadium
9	9	13	13	26	22	.	.	35	43	36	31	Trockengew

Mehr Klarheit gibt uns ein Vergleich zwischen Frischgewicht, Wassergehalt und Trockengewicht eines Samens, wozu in Zahlenkurve 5 diese drei Größen markiert sind. Bei allen drei Kurven ist ein Anstieg bis 4 zu bemerken, zwischen 4 und 5 sinkt der Wassergehalt sehr stark, desgleichen zeigt auch das Frischgewicht ein kräftiges Zurückgehen, dafür steigt aber, wenn auch schwächer, das Trockengewicht. Zwischen 5 und 6 fallen alle drei Größen. Nunmehr kommt von 6 eine steigende Tendenz in die Werte, welche sich am deutlichsten beim Trockengewicht zeigt. Die Erklärung hierfür ist ebenfalls im transitorischen Endosperm und dem Embryo zu finden. Das Absinken zwischen 5 und 6 kann wohl als Totalresorption des Endosperms angesehen werden, wobei durch Veratmung auch Trockensubstanz verloren geht.

Zahlenkurve 5. Vergleich von Frischgewicht, Wassergehalt und Trockengewicht eines Samens in mg

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Stadium
49	42	48	56	48	38	56	50	54	66	47	39	Frischgew.
40	33	35	43	23	16	.	.	19	23	11	8	Wasser
9	9	13	13	26	22	.	.	35	43	36	31	Trockengew.

Wir wollen nun den nach der SOXHLET-Methode ermittelten Ölgehalt eines Samens in Zahlenkurve 6 betrachten. Wie zu erwarten, findet sich auch hier eine fast gleichmäßige Zunahme. Auffallenderweise sind wieder an den kritischen Stellen Knickungen zu beobachten, wie es die Darstellung zwischen 3 und 4 und ebenso 5 und 6 sichtbar macht. Der Abfall am Ende setzt auffallend früh ein, wir sehen ihn schon zwischen 9 und 10 beginnen.

Zahlenkurve 6. Ölgehalt eines Samens nach Soxhlet in mg

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Stadium
2,7	2,6	5,2	4,7	11,7	10,9	15,6	16,9	21,1	20,8	17,7	16,6	Ölgehalt

Es ist von Interesse, wie sich zu diesem nach der SOXHLET-Methode ermittelten Ölgehalt eines Samens die SCHMID-BONDZYNSKI-Zahl verhält, weshalb ich diese in Zahlenkurve 7 anschließe. Leider konnte diese Bestimmung wegen der minimalen Ölausbeute der Anfangsstadien erst vom vierten ab vorgenommen werden. Da aber nur die Daten des Öles von solchen *Helianthus*-Samen, die auf gleichem Boden und unter denselben Verhältnissen gewachsen sind, verglichen werden können, habe ich lieber auf die Untersuchung verzichtet, als daß ich ein anderes Feld oder gar eine andere Sorte dazu benutzte. Diese Zahl zeigt jedoch einen gänzlich konformen Verlauf mit der vorherigen Ölgehaltskurve, so daß für sie dasselbe wie für Zahlenkurve 6 zu sagen wäre.

Zahlenkurve 7. Ölgehalt eines Samens nach Schmid-Bondzynski in mg

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Stadium
.	.	.	4,6	11,5	10,8	14,5	15,6	19,9	19,8	17,0	16,1	Ölgehalt

Die Differenzkurve in Zahlenkurve 8 zwischen den beiden zeigt uns, daß bis zum 6. Stadium kaum ein Unterschied zwischen den beiden Werten zu finden ist. Von 6 an steigt sie jedoch stark bis zu ihrem Höhepunkt bei 8, von wo sie bis 9 nur sehr wenig, jedoch weiter sehr stark und gleichmäßig abnimmt.

Zahlenkurve 8. Differenz des Ölgehalts eines Samens von Soxhlet und Schmid-Bondzynski in mg

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Stadium
.	.	.	0,07	0,20	0,17	1,07	1,3	1,29	0,99	0,65	0,43	Differenz

Der Ölgehalt eines Samens in Prozenten in Zahlenkurve 9 erleidet zunächst zwischen 1 und 2 einen geringen Abfall, auf welchen bis 3 ein kräftiger Anstieg folgt. Hier beobachteten wir

Zahlenkurve 9. Ölgehalt eines Samens in Prozent

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Stadium
30	29	39	35	48	50	.	.	60	49	49	54	Ölgehalt

wieder — wie bei den anderen Kurven — zwischen 3 und 4 die Knickung, von wo es dann ziemlich gleichmäßig ohne die zweite Knickung zwischen 5 und 6 bis 9 nach oben geht. Wieder setzt dann hier schon das Absinken ein, welches im Gegensatz zu den anderen Werten nur bis 10 andauert, um zum Schluß noch einmal einem schwachen Anstieg Platz zu machen.

Die SCHMID-BONDZYNSKI-Zahl in Prozenten hat, wie Zahlenkurve 10 zeigt, auch genau denselben Verlauf wie die eben besprochene Kurve, so daß sich ein näheres Eingehen auf sie erübrigt.

Zahlenkurve 10. Ölgehalt eines Samens nach Schmid-Bondzynski in Prozent

→												
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Stadium
.	.	.	35	47	50	.	.	56	47	47	52	Ölgehalt

Die Differenzzahlenkurve 11 der beiden eben erwähnten Größen zeigt fast dasselbe Bild wie Zahlenkurve 8. Wir sehen auch hier den bis 6 minimalen Unterschied, der dann bis 9 sehr stark ansteigt, um von dort kräftig abzusinken. Leider war es nicht möglich, die Werte für 7 und 8 zu berechnen. Ich möchte

Zahlenkurve 11. Differenz der Ölbestimmungen nach Soxhlet und Schmid-Bondzynski in einem Samen nach Prozent

→												
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Stadium
.	.	.	0,6	0,8	0,8	.	.	3,7	2,3	1,8	1,4	Differenz

aber annehmen, daß dann der Verlauf genau derselbe wie der in Zahlenkurve 8 gewesen wäre. Eine weitere Besprechung der Kurve erübrigt sich, sie sei nur der Vollständigkeit halber gebracht.

Nach der Behandlung des Ölgehaltes wollen wir uns der fettfreien Trockensubstanz in Zahlenkurve 12 zuwenden. Diese zeigt ein fast gleichmäßiges Ansteigen bis 10, wo wir den Höhepunkt

Zahlenkurve 12. Trockengewicht eines fettfreien Samens in mg

→												
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Zustand
6,4	6,5	8,0	8,7	12,8	10,6	.	.	14,1	21,8	18,4	14,4	Trockengew.

sehen, welches nur durch ein etwas stärkeres Steigen zwischen 4 und 5 und gleich darauf zwischen 5 und 6 durch ein schwaches

Abfallen unterbrochen ist. Auch hier sind also wieder die Knickpunkte anzutreffen. Von 10 fällt der Wert des Trockengewichtes eines fettfreien Samens dann gleichmäßig ab.

Um die Auswertung der einzelnen Größen zu erleichtern, sind in Zahlenkurve 13 zum besseren Vergleich Wassergehalt, Ölgehalt und Trockengewicht eines fettfreien Samens gemeinsam behandelt worden. Greifen wir zunächst fettfreie Trockensubstanz und Ölgehalt heraus, so konstatieren wir bei Betrachtung der groben Züge beider Kurven einen gleichsinnigen Verlauf derselben. Diese Übereinstimmung kann uns nicht weiter wundernehmen, da im Samen außer Fett noch Eiweißmaterial gespeichert wird. Im Anfang zwischen 2 und 3 steigt der Ölgehalt stärker als die Trockensubstanz. Wo dann zwischen 3 und 4 ein geringer Abfall des Ölgehaltes erfolgt, sehen wir dagegen ein gelindes Ansteigen des Trockengewichtes. Wollen wir den Verlauf beider Kurven bis hierher auswerten, so können wir folgern, daß zur Zeit erhöhter Fettbildung ein Teil der Trockensubstanz verbraucht wird, was

Zahlenkurve 13. Wassergewicht eines Samens in mg im Vergleich mit fettfreier Trockensubstanz und Ölgehalt desselben in mg

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Zustand
40	33	35	43	23	16	.	.	19	23	11	8	Wassergew.
6.4	6.5	8.0	8.7	12.8	10.6	.	.	14.1	21.8	18.4	14.4	fettfr. Trocken-
2.7	2.6	5.2	4.7	11.7	10.9	15.6	16.9	21.1	20.8	17.7	16.6	gewicht
												Ölgehalt

nur durch einen Verlust an transitorisch gespeicherter Stärke zu erklären ist. Das schwache Sinken des Ölgehaltes zwischen 3 und 4 kann hingegen nur auf einer inneren Wandlung der im Äther löslichen Stoffe beruhen. Fahren wir in der Betrachtung der beiden Kurven fort, so zeigt sich zwischen 4 und 5 eine starke Fettzunahme, die von einer bedeutend geringeren der Trockensubstanz begleitet ist. Zwischen 5 und 6 sinken Ölgehalt und Trockengewicht um ein geringes ab, jedoch ist der Abfall des letzteren größer. Zwischen 6 und 9 stellen wir eine starke Ölzunahme fest, während das Trockengewicht nur einen geringen Anstieg zu verzeichnen hat. Während zwischen 9 und 10 die Trockensubstanz sehr stark ansteigt, ist beim Ölgehalt ein gelindes Sinken zu bemerken. Im weiteren Verlauf fallen dann beide Werte, jedoch ist das Zurückgehen der Trockensubstanz etwas stärker als das des Fettes. Dieses letzte Sinken der beiden Größen hinterläßt den Eindruck, daß es

mit dem Eintrocknen der Samen in Verbindung steht. Es ist durchaus denkbar, daß Substanzen entstehen können, welche vielleicht weniger Wasser binden und möglicherweise auch chemisch Wasser abspalten, denn sonst könnte man nicht die Abnahme des Frischgewichtes (Zahlenkurve 1) und, was noch eigenartiger ist, das Zurückgehen des Wassergehaltes erklären.

Bringen wir auch noch den Wassergehalt mit den beiden eben verglichenen Daten in Beziehung, so ist ein gewisser Antagonismus zwischen Wasser- und Ölgehalt festzustellen, denn wir sehen, wie es sich in der ganzen Kurve bemerkbar macht, bei starkem Steigen des Fettes ein Sinken des Wassergehaltes. Überall dort, wo ein reicher Fettgehalt vorhanden ist, muß ein niedrigerer Wassergehalt feststellbar sein, was wir in Zahlenkurve 13 von 5 ab klar erkennen. Vorher von 1—4 sehen wir genau das umgekehrte Bild. Hier finden wir das Maximum der Feuchtigkeit, während der Ölgehalt nur sehr gering ist. Diesen Antagonismus möchte ich bei den ersten Stadien auf das transitorische Endosperm und von 5 ab auf die Speicherung im Embryo zurückführen.

Gehen wir nun auf einen genaueren Vergleich aller drei Größen ein, so sehen wir zu Beginn der Embryoentwicklung einen Feuchtigkeitsabfall, während der Ölgehalt noch sehr niedrig ist. Für diese Erscheinung müssen andere Ursachen vorhanden sein. Zwischen 2 und 3 stellen wir den ersten merklichen Anstieg des Öles fest, wohingegen der Wassergehalt kaum zunimmt. Da auch hier die fettfreie Trockensubstanz ansteigt, wird durch sie der Antagonismus zwischen Öl und Wasser verdeckt, weil eben auch die wasserbindende Substanz vermehrt wird. Zwischen 3 und 4 ist ein weiterer Anstieg der fettfreien Trockensubstanz und ein Sinken des Ölgehaltes zu bemerken. Infolgedessen steigt der Wassergehalt sehr stark und erreicht bei 4 sein Maximum. Man kann zu der Annahme kommen, daß der starke Feuchtigkeitsgehalt zum Teil dem Fett durch Abspaltung entstammt. In der Zone zwischen 4 und 5 erfolgt ein sehr starker Anstieg des Fettes und ein kräftiger der Trockensubstanz, wogegen die Feuchtigkeit sehr stark abnimmt. Als Erklärung hierfür ist nur der Übergang des Endosperms in den Embryo anzusehen. Sobald zwischen 5 und 6 der Fettgehalt um ein wenig zurückgeht, wird bei gleichzeitiger Abnahme des Trockengewichtes der Wassergehalt scheinbar in seinem Sinken etwas aufgehalten. Auch hier könnte man daran denken, daß ein Teil des Wassers von den im Fett vor sich gehenden Umwandlungen,

die ich als Dehydrierungen betrachten möchte, stammt. Zwischen 9 und 10 finden wir bei starkem Steigen der fettfreien Trockensubstanz und bei schwachem Ölabfall eine kräftige Wasserzunahme und von 10 ab sinken alle drei verglichenen Größen, jedoch ist der Rückgang des Wassergehaltes am stärksten.

Bei anderen Kurven werden wir später noch Andeutungen der Dehydratisierung finden. Das Verhältnis von fettfreier Trockensubstanz zu Öl- und Wassergehalt wäre sicherlich klarer geworden, wenn die Kohlehydrate bestimmt worden wäre. Es ist aber absichtlich davon abgesehen, um den analytischen Apparat nicht allzu verwickelt zu gestalten, und weil meine Aufgabe sich hauptsächlich auf die Wandlungen im petrolätherlöslichen Teile beschränkte.

Wir gehen nun zu jenen Analysendaten über, welche die Qualität der petrolätherlöslichen Fraktion betreffen, und zwar sollen jedesmal erst die Konstanten des Öles besprochen werden, die wir leicht durch Berechnung auf die Öleinheit erhalten, wobei nicht die in einem Samen enthaltene Ölmenge berücksichtigt wird. Dieser Besprechung werden dann immer die Werte des Öles eines Samens gegenübergestellt. An eine direkte Auswertung der einzelnen Größen soll vorläufig noch nicht gedacht werden. Diese erfolgt später, da wir uns zunächst nur mit den einzelnen Größen vertraut machen wollen.

Unsere Betrachtungen sollen mit der Jodzahl des Öles begonnen werden. Wir sehen in der graphischen Darstellung dieser Größe in Zahlenkurve 14 bei 1 zunächst das erste und größte

Zahlenkurve 14. Jodzahl

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Zustand
102	105	112	105	132	129	117	128	130	140	131	133	Jodzahl
		◇		◇		>	<		◇	>		

Minimum, wovon ein gleichmäßiger Anstieg zum ersten und kleinsten Maximum bei 3 führt. Von diesem Höhepunkt geht der Verlauf dann schwach zum zweiten Minimum bei 4 nach unten. Hier setzt ein starker Anstieg bis 5 zum zweiten Maximum ein, von wo es zunächst langsam bis 6 und nun stark zum dritten Minimum bei 7 nach unten geht. Wieder setzt hier ein kräftiger Anstieg, von einer geringen Abflachung zwischen 8 und 9 abgesehen, bis 10 ein, wo das dritte und stärkste Maximum zu finden

ist. Von dieser Höhe führt jedoch der weitere Verlauf wieder bis 11 nach unten, um noch einmal sehr wenig bis 12 zu steigen.

Wir können also drei Maxima konstatieren, von denen das erste bei 3 das bei weitem niedrigste ist und das letzte bei 10 als höchstes noch erheblich über dem zweiten bei 5 liegt. Desgleichen sind leicht drei Minima zu erkennen, bei denen das erste bei 1 als das größte das zweite bei 4 nicht um vieles übertrifft, wogegen das dritte bei 7 erheblich hinter den beiden ersten zurückbleibt.

Betrachten wir nun die Jodzahl des Öles eines Samens in Zahlenkurve 15, so ist es uns von vornherein klar, daß diese ein ganz anderes Aussehen haben muß, da sie auf eine andere Bezugsgröße, nämlich den Ölgehalt eines Samens berechnet worden ist. Sie zeigt zwischen 1 und 2, wo das erste Minimum liegen dürfte, einen nur ganz geringen Abfall, um dann kräftig zum ersten Maximum bei 3 anzusteigen. Wieder führt ein geringeres Absinken zum zweiten Minimum bei 4, von wo die Jodzahlkurve sehr stark nach 5 zu ihrem zweiten Maximum ansteigt. Von hier sinkt sie schwach zu ihrem dritten Minimum bei 6 ab, wo endlich

Zahlenkurve 15. Jodzahl eines Samens $\times 10^3$

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Zustand
2.8	2.8	5.8	4.9	15.4	14.2	18.2	21.5	27.5	29.0	23.2	22	Jodbindung %
		<		<		<		<	>	>		

ein fast gleichmäßiger Anstieg zu ihrem letzten Maximum bei 10 einsetzt, doch sofort nach Erreichung dieses Höhepunktes setzt ein starkes Absinken ein.

Auch hier können wir also drei Maxima feststellen. Von diesen ist das letzte bei 10 das größte, während das erste bei 3 als das niedrigste noch weit unter dem zweiten bei 5 liegt. Die drei bei 2, 4 und 6 beobachteten Minima sind in ihrer Größe der Größenreihenfolge der Maxima entgegengesetzt, so daß das erste das größte und das letzte das geringste Minimum ist.

Vergleichen wir die beiden Größen, so stimmen ihre Kurven doch in ihren Hauptzügen trotz der verschiedenen Bezugsgröße ziemlich überein. Hingegen stellen wir bei genauerer Betrachtung doch einige Unterschiede fest, denn während die Jodzahl des Öles bei 1 ihr erstes Minimum hat und von diesem bis 2 ansteigt, sinkt die Jodzahl eines Samens in dieser Zone, und wir sehen bei 2 ihr erstes Minimum. Von 2 steigen beide Größen ziemlich stark und

erreichen bei 3 gemeinsam ihr erstes Maximum, um dann wieder zu sinken und bei 4 gemeinsam ihr zweites Minimum zu zeigen. Von hier stiegen beide stark auf 5. Diese Zone ist bei beiden Jodzahlen die überhaupt stärkste Steigung und beide haben bei 5 ihr zweites Maximum. Öl- wie Einsämlingsjodzahl sinken dann auf 6, wo die Jodzahl eines Samens ihr drittes Minimum hat und von dort gleichmäßig bis zu ihrem letzten Maximum bei 10 ansteigt. Anders dagegen die Jodzahl des Öles. Diese sinkt von 6 sehr stark zu ihrem dritten Minimum bei 7, um jetzt, allerdings auch einigermaßen gleichmäßig, bis zu ihrem dritten Maximum bei 10 zu steigen. Während von dort die Jodzahl eines Samens bis 12 sinkt, geht die des Öles zwischen 11 und 12 noch einmal schwach nach oben. Wir sehen hier also deutlich, daß die Bezugsgröße für die Resultate von größter Bedeutung ist, und es sollen nachher, wie schon anfangs erwähnt, bei der Auswertung aller Ergebnisse nur die für einen Samen ermittelten Werte benutzt werden.

Als nächstes wollen wir die Säurezahl besprechen, und zwar zunächst die des Öles, welche uns Zahlenkurve 16 wiedergibt. Gleich bei der Betrachtung dieser Zahlenkurve ist es auffallend, daß sie im Anfang, also bei 1, ihre größte Höhe und ihr erstes und stärkstes Maximum besitzt. Bis 2 hält sie sich fast gleich hoch,

Zahlenkurve 16. Säurezahl												
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Zustand
4,4	4,4	2,7	3,5	1,0	0,9	0,8	0,7	0,5	0,7	0,7	0,7	Säurezahl
	>		<		>		>		<			

um von dort kräftig auf 3 zu sinken, wo ihr erstes Minimum liegt, das jedoch nur schwach ist. Zwischen 3 und 4 ist wieder ein großer Anstieg zu bemerken, und ist bei 4 das zweite Maximum erkennbar. Jetzt setzt ein sehr starker Abfall bis 5 ein, nach welchem die Größe dann sehr niedrig bleibt und ganz langsam zum zweiten Minimum bei 9 weiter sinkt. Von hier steigt sie nochmals nur sehr schwach bis 11, worauf sie zwischen 11 und 12 wieder fällt.

Es ist bei dieser Kurve also die Feststellung von nur zwei Maxima wie auch der gleichen Anzahl von Minima möglich. Während der Unterschied der beiden Maxima, von denen das erste das höchste ist, bei 1 und 4 nicht gerade allzu stark ist, wird er von dem der beiden Minima bei 3 und 9, von denen das letzte größer ist, wesentlich übertroffen.

Ganz anders sieht im Gegensatz hierzu die Säurezahl eines Samens in Zahlenkurve 17 aus. Nach einem schwachen Abfall zu ihrem ersten Minimum bei 2 zeigt diese Größe einen sehr starken gleichmäßigen Anstieg zu ihrem ersten Maximum bei 4. Von hier sinkt sie zunächst sehr kräftig bis 5 und von dort schwach weiter bis 6, wo das zweite Minimum zu finden ist. Nun wendet sich die Kurve stark nach oben, wo das Ende dieses Anstieges im zweiten Maximum bei 7 zu beobachten ist. Von hier führt ein gleichmäßiger Abfall zum dritten Minimum bei 9, um sich von dort in einen ziemlich kräftigen Anstieg zum letzten Maximum bei 10 zu verwandeln. Zum Schluß nimmt dann die Säurezahl eines Samens nicht unerheblich ab.

Zahlenkurve 17. Säurezahl eines Samens $\times 10^3$

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Zustand
12,0	11,4	14,0	16,6	11,2	10,4	12,8	11,7	10,7	14,2	12,1	10,7	Säurezahl
	>	<	<	>	<	>		<	>			

Es sind im Verlauf dieser Kurve drei Maxima und Minima zu konstatieren. Die Maxima, deren größtes das erste ist, finden wir bei 4, 7 und 10. Von diesen ist das mittlere das kleinste, während bei den Minima bei 2, 6 und 9 das in der Mitte gelegene das größte und das erste bei 2 das kleinste ist.

Vergleichen wir die beiden Säurezahlen miteinander, so brauchen wir nur die Maxima und Minima zu erwähnen, um schon leicht eine augenfällige Verschiedenheit der beiden Größen feststellen zu können. Denn im Gegensatz zu der Säurezahl des Öles, bei welcher wir zwei Maxima und Minima feststellten, sehen wir bei der eines Samens drei. Im übrigen finden wir bei beiden Kurven nur ein Maximum und Minimum, die wir an ein und demselben Stadium beobachten können. Es sind dies bei 4 das Maximum, welches beide Größen gemeinsam haben und bei 9 das Minimum. Aus dieser großen Verschiedenheit der beiden eben besprochenen Säurezahlen können wir deutlich erkennen, daß die Kurven in ganz groben Zügen zwar ähnlichen Verlauf haben, jedoch macht die Säurezahl des Öles nicht die feinen Schwankungen der Einsämlingszahl durch, was wir ganz besonders von 5 an sehen können.

Wir gehen nun in Zahlenkurve 18 zur Esterzahl des Öles über. Die Kurve dieser Größe zeigt einen sehr unregelmäßigen

Verlauf. Sie sinkt von 1 auf ihr erstes Minimum bei 2 ziemlich stark. Von hier steigt sie kräftig zu ihrem ersten Maximum bei 3, um gleich darauf einen sehr großen Abfall nach 4, wo ihr zweites Minimum liegen dürfte, aufzuweisen. Jetzt setzt der stärkste Anstieg der ganzen Kurve zum zweiten Maximum bei 5 ein, von wo es dann zunächst bis 6 schwach, dann aber bis 7 zum dritten Minimum sehr stark bergab geht. Der zum dritten Maximum bei 10 führende Anstieg ist nur von einer geringen Abflachung zwischen 8 und 9 unterbrochen. Von ihrer Höhe bei 10 sinkt die Größe dann bis zum Schluß.

Zahlenkurve 18. Esterzahl

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Zustand
184	168	185	174	188	185	173	176	176	184	180	180	Esterzahl
	>		<		<	>		<		<		

Auch bei dieser Kurve ist es ein leichtes, drei Maxima zu erkennen, deren erstes bei 3, das zweite bei 5 als das höchste und das dritte als das niedrigste bei 10 liegen. Desgleichen sind drei Minima vorhanden bei 2, 4 und 7, von denen das erste bei 2 das kleinste ist, während die beiden anderen bedeutend größer sind und in fast gleicher Höhe liegen.

Zahlenkurve 19. Esterzahl eines Samens

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Zustand
0,6	0,5	1,0	0,8	2,2	2,0	2,7	3,0	3,7	3,8	3,2	3,0	Esterzahl
		<		<		<		<	>	>		

Im Gegensatz zu der Esterzahl des Öles ist in Zahlenkurve 19 die Esterzahl eines Samens dargestellt. Sie weist von 1 einen geringen Abfall zu ihrem ersten Minimum bei 2 auf, von wo sie kräftig bis 3 ansteigt, um hier ihr erstes Maximum zu erreichen. Hier an dem üblichen Knickpunkte setzt wieder ein mäßiger Abfall ein, der zum zweiten Minimum bei 4 führt. Zwischen 4 und 5 erfolgt dann das stärkste Ansteigen der Kurve, wo auch bei 5 das zweite Maximum liegt. Dieser Anstieg wird durch ein schwaches Absinken, welches zum dritten Minimum bei 6 führt, abgelöst, welchem ein fast gleichmäßiger Anstieg zum dritten Maximum bei 10 folgt. Hier tritt dann wieder ein kräftiger Rückgang der Esterzahl bis zum Schluß auf.

Von den drei bei 3, 5 und 10 gefundenen Maxima ist das erste das niedrigste, wogegen das letzte das größte ist. Von den drei Minima bei 2, 4 und 6 ist das erste das größte, während das letzte das kleinste ist.

Zahlenkurve 20. Verseifungszahl

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Zustand
188	183	188	177	189	186	174	177	166	185	181	180	Verseifungs-
	>	<	<	>	>		>		<			zahl

Vergleichen wir diese eben beschriebenen Kurven miteinander, so zeigen sie, obwohl sie auf den ersten Blick ganz verschieden erscheinen, doch keinen erheblich anderen Verlauf. Während die Schwankungen bei der Esterzahl des Öles immer sehr stark hervortreten, sind diese bei der Einsämlingszahl sehr abgeschwächt. Die Höhepunkte beider Zahlen finden wir auch bei denselben Stadien, allerdings ist die Reihenfolge ihrer Größe verschieden, denn während die Größenanordnung der Maxima der Esterzahl eines Samens 3, 5 und 10 ist, ist dieselbe für die Ölesterzahl 5, 3 und 10. Bei den Minima der beiden Kurven müssen wir aber eine größere Verschiedenheit konstatieren. Wir finden diese bei den beiden Werten nicht alle an gleichen Stadien, desgleichen ist auch ihre Größenreihenfolge gänzlich verschieden. Während die Minima der Einsämlingsesterzahl, die gleich in der Reihenfolge ihrer Größe angeführt seien, bei 2, 4 und 6 liegen und der Unterschied zwischen den beiden letzten auch bedeutend ist, finden wir die Minima der Ölesterzahl bei 7, 4 und 2, und die Größendifferenz der beiden erst angeführten ist nur ganz gering.

Zahlenkurve 21. Verseifungszahl eines Samens

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Zustand
0,5	0,5	1,0	0,8	2,2	2	2,7	3	3,7	3,8	3,2	3,0	Verseifungs-
		<		<		<		<	>	>		zahl

Es dürfte bekannt sein, daß die Summe von Säure plus Esterzahl die Verseifungszahl ergibt. Selbige ist zwar für vorliegende Arbeit von ganz unwesentlicher Bedeutung, doch sei sie der Vollständigkeit halber erwähnt. Da ihre graphischen Darstellungen jedoch für das Öl wie für einen Samen gänzlich konform mit der entsprechenden Esterzahl verlaufen, seien hier nur ihre Kurven ohne jede weitere Besprechung wiedergegeben. Zahlenkurve 20 zeigt uns die Verseifungszahl des Öles, während uns Zahlenkurve 21 die eines Samens veranschaulicht.

Von größerer Wichtigkeit für die später folgende Auswertung der Ergebnisse ist die Bestimmung des Unverseifbaren. Leider war es aus den schon vorher erwähnten Gründen nicht möglich, das Unverseifbare für alle Stadien zu ermitteln und fehlen daher die Ergebnisse für die ersten beiden und das letzte Stadium. Zahlenkurve 22 stellt den Prozentgehalt an Unverseifbarem dar. Wir sehen daraus, daß sich dieser fast bei allen Untersuchungen auf ziemlich gleicher Höhe hält. Denn seine Schwankungen sind nur gering.

Zahlenkurve 22. Unverseifbares in Prozent

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Zustand
.	.	0,6	0,4	0,5	0,7	0,5	0,4	0,6	0,4	0,6	.	Unverseifbares

Bei 3, dem bei fast allen Kurven bestehenden Knickpunkte, sehen wir einen Höhepunkt. Hier setzt ein kräftiger Abfall zu einem Minimum bei 4 ein, von wo ein gleichmäßiger starker Anstieg zu einem weiteren Maximum bei 6 führt. Nach einem starken Sinken zwischen 6 und 8 können wir dort wieder ein Minimum feststellen. Von hier geht es bis zu einem Maximum bei 9 nach oben, jetzt sinkt der Prozentgehalt wieder bis 10 ab, um gleich darauf bis 11 anzusteigen und dort noch einen Höhepunkt zu erreichen.

Einen ganz anderen Verlauf zeigt Zahlenkurve 23, welche für den Gehalt an Unverseifbarem eines Samens in Milligramm gegeben ist. Hier sehen wir zunächst von 3, wo ein Höhepunkt zu liegen scheint, einen schwachen Abfall zu einem Minimum bei 4, dem ein starker Anstieg bis 5 folgt. Ein langsames weiteres Steigen dauert bis 7, einem Maximum, an, von wo die Kurve nochmals sehr schwach zu einem Minimum nach unten abbiegt, um dann von 8 sehr kräftig zu einem Maximum bei 9 anzusteigen. Von dieser Höhe sinkt der Gehalt des Unverseifbaren dann zu einem Minimum bei 10 herab, wonach sich bis 11 ein nochmaliger schwacher Anstieg geltend macht.

Zahlenkurve 23. Unverseifbares eines Samens $\times 10^{-2}$

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Zustand
.	.	3,2	2,1	6,1	7,1	7,5	7,0	12,0	8,8	10,4	.	Unverseifbares
				<		>		>		<		

Da diese Untersuchungsergebnisse nicht für alle Stadien vorliegen, soll von einer Festsetzung bestimmter Maxima und Minima

abgesehen werden, jedoch ist ein Vergleich der beiden Größen, soweit sie ermittelt sind, durchaus möglich, da es sich bei dem Prozentgehalt auch um Gewichtsprozente handelt, welche für einen Samen ebenso groß sind, wie für das gesamte Öl. Während der Prozentgehalt, wie schon oben erwähnt, auf fast gleicher Höhe bleibt, zeigt der Gehalt eines Samens in Milligramm, von dem schwachen Abfallen zwischen 3 und 4 weiterhin zwischen 7 und 8 abgesehen, eine stark ansteigende Tendenz bis 9. Von 9 sinken beide Werte bis 10 und steigen nochmals bis 11. Allerdings bleibt trotz des Sinkens zwischen 9 und 10 das Unverseifbare eines Samens in Milligramm viel höher als bei den Anfangs- und Mittelstadien.

Wir wollen nun die REICHERT-MEISSEL-Zahl des Öles in Zahlenkurve 24 betrachten. Bei dieser Größe führt ein schwaches Sinken von 1 zum ersten Minimum bei 2. Auf dieses folgt ein kräftiges, gleichmäßiges Steigen zum ersten Maximum bei 5. Von hier fällt die Kurve zunächst bis 6 stark und daran anschließend mäßig zum zweiten Minimum bei 7 ab. Hier tritt eine Wendung nach oben zum zweiten Maximum bei 8 ein, von wo es zuerst stark, dann aber wieder schwach zum dritten Minimum bei 10 nach unten geht. Zu dem letzten Maximum bei 12 führt ein starker gleichmäßiger Anstieg, der bei 10 beginnt.

Zahlenkurve 24. Reichert-Meissl-Zahl												Zustand Reichert- Meissl-Zahl
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1,3	0,8	1,4	2,1	3	1,8	1,5	2,4	1,1	1,0	1,7	2,7	
>		<		<	>		<			<	<	

Auch bei dieser Größe sind leicht drei Maxima und Minima festzustellen, die in der Reihenfolge ihrer Stärke bei 5, 12 und 8 liegen. Dieselbe Reihenfolge haben die drei Minima, die bei 2, 10 und 7 erkennbar sind.

Zahlenkurve 25. Reichert-Meissl-Zahl eines Samens $\times 10^3$												Zustand Reichert- Meissl-Zahl
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
0,7	0,4	1,4	2,0	7	4	4,8	8,2	4,7	3,9	5,9	8,8	
		<		<		<	<	>		<	<	

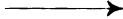
Zahlenkurve 25 zeigt uns die REICHERT-MEISSEL-Zahl eines Samens. Auf ein schwaches Absinken zum ersten Minimum bei 2

folgt ein zunächst ziemlich geringer Anstieg bis 4, der von einem gewaltigen Steigen zum ersten Maximum bei 5 abgelöst wird. Zwischen 5 und 7 beobachten wir ein kräftiges Fallen zum zweiten Minimum bei 6, von wo es schwach nach oben bis 7 und dann kräftig zum zweiten Maximum bei 8 weitergeht. Das darauffolgende starke Sinken von 8 auf 9 setzt sich in schwacher Form bis zum dritten Minimum bei 10 fort, an das sich ein gleichmäßiger starker Anstieg bis zum dritten Maximum bei 12 anschließt.

Die drei klar zu erkennenden Maxima stellen wir ihrer Größe nach bei 12, 8 und 5 fest, während die Minima bei 2, 10 und 6 liegen.

Vergleichen wir diese Daten miteinander, so stellen wir bei beiden das erste und größte Minimum bei 2 fest, desgleichen haben auch beide das nächstgrößte bei 10 gemeinsam. Während jedoch das kleinste Minimum der REICHERT-MEISSEL-Zahl eines Samens bei 6 zu sehen ist, finden wir dieses bei der des Öles erst beim siebenten Stadium. Betrachten wir die Maxima der beiden Größen, so finden wir sie zwar bei den gleichen Stadien, jedoch sind sie in der Reihenfolge ihrer Größe verschieden, denn die REICHERT-MEISSEL-Zahl des Öles zeigt diese in der Reihenfolge 5, 12 und 8, wogegen die eines Samens ihrer Maxima bei 12, 8 und 5 aufweist.

Zahlenkurve 26. Polenske-Zahl

												Zustand
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1,4	0,8	1,1	1,1	0,9	1,0	0,8	1,3	1,2	1,0	1,2	3,1	Polenske-Zahl

Den Verlauf der POLENSKE-Zahl des Öles sehen wir in Zahlenkurve 26. Da sich diese Zahl, abgesehen von den Endstadien, auf fast gleicher Höhe hält und teilweise nur ganz geringe Schwankungen, die auf Untersuchungsfehler zurückzuführen sind, aufweist, so soll auch bei dieser Größe von einer Bestimmung der Maxima und Minima abgesehen werden, da dieses m. E. zu unsicher sein würde. Zwischen 1 und 2 sinkt die Kurve zunächst ziemlich stark, um zwischen 2 und 3 wieder anzusteigen. Von hier geht es über 4 bis 5 nach unten, von wo sie, abgesehen von der geringen Knickung zwischen 5 und 7, kräftig bis 8 ansteigt. Wieder sinkt die Größe jetzt bis 10, um sich nach einem geringen Anstieg zwischen 10 und 11 sehr stark bis 12 nach oben zu wenden.

Ein etwas klareres Bild bietet die **POLENSKE-Zahl** eines Samens in Zahlenkurve 27. Nur zwischen 1 und 2 und weiterhin zwischen 3 und 4 ist ein geringes Absinken zu bemerken, während sonst die Kurve ziemlich gleichmäßig bei einer minimalen Abflachung zwischen 5 und 7 bis 9 ansteigt. Hier setzt ein kräftiger Abfall bis 10 ein, der sich nur ganz schwach bis 11 fortsetzt, von wo zum Schluß ein sehr starkes Steigen einsetzt.

Zahlenkurve 27. Polenske-Zahl eines Samens $\times 10^3$

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Zustand
0,8	0,4	1,2	1,0	2,1	2,1	2,5	4,2	5,2	4,3	4,2	10,3	Polenske-Zahl

Bei vergleichender Betrachtung dieser beiden Zahlen können wir feststellen, daß sich die **POLENSKE-Zahl** des Öles auf fast gleicher Höhe hält, wogegen die eines Samens in den Anfangsstadien am niedrigsten ist und zum Schluß immer stärker ansteigt, abgesehen von dem Sinken zwischen 9 und 11. Bei genauer Betrachtung haben beide Kurven zwischen 1 und 4 denselben Verlauf, denn beide sinken zwischen 1 und 2, steigen wieder bis 3 und fallen ganz schwach zwischen 3 und 4. Im nächsten Intervall weist die Öl-**POLENSKE-Zahl** ein weiteres schwaches Sinken auf, wogegen die Einsämlingszahl ansteigt, um dann zwischen 5 und 6 mit der anderen Größe gemeinsam anzusteigen. Während in der nächsten Zone zwischen 6 und 7 die Öl-**POLENSKE-Zahl** schon wieder schwach sinkt, steigt die Einsämlingszahl noch um ein Geringes weiter, um dann kräftig bis 9 anzusteigen, wo dieser Anstieg sein Ende findet, denn jetzt sinkt sie bis 11. Hier setzt der große Endanstieg ein. Anders die **POLENSKE-Zahl** des Öles, deren Anstieg nur zwischen 7 und 8 statthat, woran sich bis 10 ein schwacher Abfall anschließt. Langsam steigt die Kurve auf 11, um von hier kräftig bis 12 anzusteigen. Beide Größen erreichen also bei 12 ihren Höhepunkt. Jedoch ist der letzte Anstieg der **POLENSKE-Zahl** eines Samens bedeutend größer als der, welchen die des Öles zu verzeichnen hat.

Zahlenkurve 28. Hydroxylzahl

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Zustand
1	4	12	-6	41	19	38	3	8	9	19	-6	Hydroxylzahl

Wir haben uns nun im nächsten mit der Hydroxylzahl des Öles, deren Verlauf uns die Zahlenkurve 28 veranschaulicht, ver-

traut zu machen. Sie weist wohl von allen in der Arbeit ermittelten Werten den unregelmäßigsten Verlauf auf. Daß sie teilweise ins Negative geht, wollen wir auf die großen Untersuchungsfehler, welche diese Bestimmung mit sich bringt, zurückführen. Zwischen 1 und 3 ist ein deutlicher Anstieg bemerkbar, wo am Knickpunkte 3 das erste Maximum liegt. Hier setzt ein starker Abfall zum ersten Minimum bei 4 ein, der sogar ins Negative geht. Der jetzt zum zweiten Maximum bei 5 führende Anstieg ist der stärkste der ganzen Größe. Jedoch knickt die Kurve zwischen 5 und 6 gleich wieder ihrem zweiten Minimum nach unten ab, um sofort wieder zu steigen und bei 7 ihr drittes Maximum zu finden. Von dieser Höhe herab geht der weitere Verlauf der Kurve nach einem sehr starken Abfall zum dritten und letzten Minimum bei 8 nach unten. Von hier steigt die Größe, abgesehen von einer geringen Abflachung zwischen 9 und 10, ziemlich gleichmäßig bis 11, wo man ein nochmaliges Maximum feststellen kann. Von diesem letzten Höhepunkt geht es dann kräftig nach unten.

Zahlenkurve 29. Hydroxylzahl eines Samens

												Zustand
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
0	0,01	0,06	-0,03	0,5	0,2	0,6	0,04	0,2	0,2	0,3	-0,1	Hydroxylzahl

Eine Besprechung der Hydroxylzahl eines Samens in Zahlenkurve 29 erübrigt sich, da sie mit der des Öles einen konformen Verlauf aufweist. Nur liegen ihre Maxima in anderer Größenreihenfolge. Während diese bei der Öl-Hydroxylzahl bei 5, 7, 11 und 3 liegen, finden wir sie bei der Einsämlingszahl bei 7, 5, 11 und 3. die Minima liegen bei beiden Kurven in derselben Reihenfolge, nämlich 4, 8 und 6.

Zahlenkurve 30. Hydroxylzahl der Fettsäure eines Samens

												Zustand
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
.	.	.	.	0,06	.	0,4	0,6	0,6	0,5	0,2	.	Hydroxylzahl

Es ergab sich nun die Frage, ob die Hydroxylzahl der Fettsäure des Öles von der eben beschriebenen sehr verschieden sein würde. Zu diesem Zwecke ließ ich dem Öl die bei der Besprechung der Methoden erwähnte Behandlung zukommen. Leider war wegen der allzu geringen Ausbeute einzelner Stadien auch hier die Untersuchung nur vom 5.—11. Stadium möglich. Da die beiden Kurven,

d. h. also die Hydroxylzahl der Fettsäure des Öles und die eines Samens, einen ganz konformen Verlauf haben, sei in Zahlenkurve 30 nur die der Ölfettsäure eines Samens wiedergegeben und besprochen. Bei 5 finden wir diese Werte zunächst sehr niedrig, doch ein kräftiger Anstieg führt dann gleichmäßig bis 8 aufwärts. Hier setzt ein sehr starkes Steigen ein, das zu dem Höhepunkt bei 9 führt. Auf diesen Anstieg folgt jetzt ein schroffer Abfall bis 10, der sich noch schwach bis 11 fortsetzt.

Nach Betrachtung der Kurven der einzelnen Daten wollen wir nun daran gehen, Schlüsse aus diesen Ergebnissen zu ziehen. Als erstes sei die Säurezahl ausgewertet. Auffallend sind an dieser die drei Maxima, von denen das erste bei 4 das höchste ist. Bei unseren bisherigen Betrachtungen sind wir schon öfters gerade auf dieses Intervall gestoßen. Das zweite Maximum finden wir dann bei 7 und das dritte bei 10.

Was kann nun diese Größe verursachen, welche Säuren können sie zusammensetzen? Leider faßt die Säurezahl keine bestimmten Säuren, denn es können an ihrer Auswirkung sowohl niedere wie höhere Fettsäuren beteiligt sein.

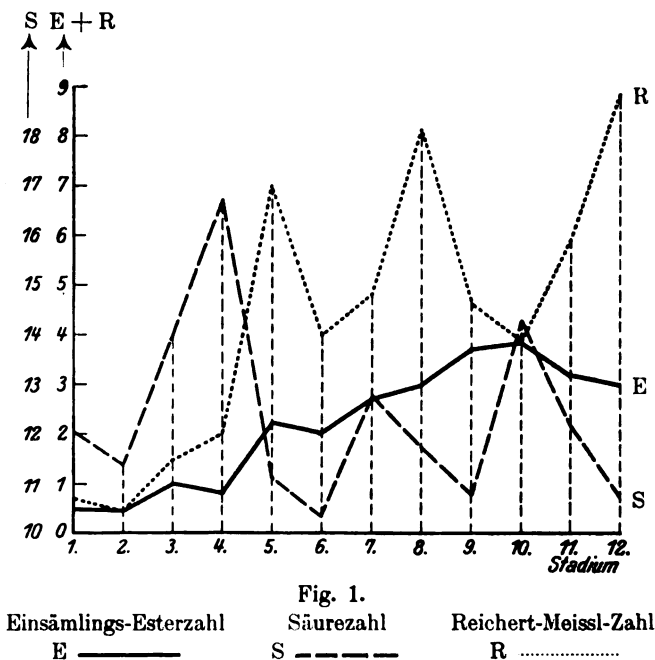
Es dürfte vielleicht angebracht sein, einen Vergleich mit der Menge Kalilauge zu ziehen, welche durch Verseifen der Ester eines Samens gebunden wird. Da wir doch im großen und ganzen kaum fehlgehen in der Annahme, daß die Endprodukte und letzten Umwandlungen in der Form von Ester vorliegen, so möchte ich diese Zahl der reinen Bestimmung der gesamten petrolätherlöslichen Substanzen vorziehen. Diese Größe ist letzten Endes der beste Maßstab für die Endprodukte der Ölsynthese.

Aus diesem Grunde sind in Fig. 1 die Säurezahl eines Samens mit dieser Einsämlings-Esterzahl und auch gleich die REICHERT-MEISSEL-Zahl eines Samens, die auch in Beziehung zu den beiden erstgenannten Größen gebracht werden soll, gemeinsam gezeichnet. Gewisse Schwankungen sind leider an der Esterzahl festzustellen, da sich verschiedene Fettsäuren an deren Bildung beteiligen.

Ganz im Anfang zwischen 1 und 2 sehen wir einen geringen Rückgang der Säure- und Esterzahl. Nun erfolgt zwischen 2 und 3 ein starker Anstieg der Säurezahl, der von einem schwachen Ansteigen der Esterzahl begleitet ist. Während aber die Säurezahl zwischen 3 und 4 stark zunimmt, fällt die Esterzahl in demselben Intervall um ein geringes. Die Ursache hierfür kann nur in einem Schwinden der die Esterzahl gebenden Größen liegen. Es ist nach

GRÜN (4) möglich, daß etwa Säureanhydride, Estolide, Lactone oder Lactide aufgespalten werden. Dadurch allein kann aber nicht der Anstieg der Säurezahl bedingt sein, denn wir sehen auch die REICHERT-MEISSEL-Zahl ansteigen. Bei großer Vorsicht ist dieses Verhalten vielleicht folgendermaßen zu interpretieren:

Die erste Synthese, welche zu Säuren führt, bildet Körper nach Art einer Beta-Oxybuttersäure. Solche Oxysäuren geben uns,

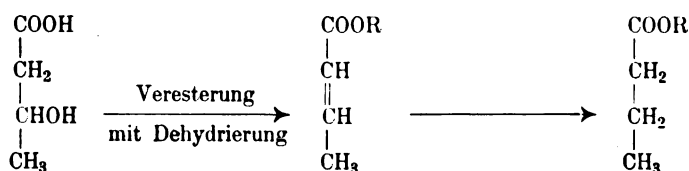


wenn sie Beta-Oxysäuren sind, leicht Krotonsäuren, Lactide bzw. äußere Anhydride, welche eine Esterzahl ergeben. Besonders höhere Homologe bilden nach GRÜN (4) solche Estolide, während Lactonbildung selten ist. Da diese mit Wasserdämpfen flüchtig sind, so können sie am Anstieg der REICHERT-MEISSEL-Zahl beteiligt sein. (ABDERHALDEN [5] gibt in seinem Biochemischen Handbuch die Beta-Oxybuttersäure als mit Wasserdämpfen flüchtig an, desgleichen besitzt nach ihm die Alpha-Krotonsäure in hohem Maße dieselbe Eigenschaft, während die Beta-Krotonsäure bei der Destillation in Alpha-Säure übergeht und so auch mit Wasserdämpfen flüchtig ist.)

Bei Richtigkeit obiger Gedankengänge müssen wir dann eine Erzeugung größerer Mengen flüchtiger wasserlöslicher Säuren als

Folgeerscheinung des Säureanstieges finden. In Fig. 1 sehen wir auch zwischen 4 und 5 den kräftigen Anstieg der REICHERT-MEISSL-Zahl. Dieses möchte ich aber zum Teil als durch eine Wandlung in Buttersäure bedingt betrachten, da manche der Säuren nur schwer wasserlöslich sind.

Bei allen solchen Umsätzen dürfen wir nie vergessen, daß nicht ein einziger Prozeß allein stattfindet. Nur dann wird eine solche analytische GröÙe eine Schwankung zeigen, wenn ein Prozeß aus dem Rahmen der anderen herausfällt. Hat ein solcher Vorgang im Anfang einmal etwas stärker stattgefunden, so muß der auf ihn folgende nach ihm einen Anstieg aufweisen. Das würde die Hydrierung der Oxysäuren sein, in Formeln gesetzt würde dieses wie folgt auffaßbar sein:



Bemerkt sei noch, daß die Pfeile zwischen den einzelnen Umsätzen nur deren Bruttoformeln für einen oft viel komplizierteren Mechanismus andeuten sollen, und daß meiner Ansicht nach diese Vorgänge zum Teil unter der Einwirkung von mutaseartigen Fermenten vor sich gehen.

Wenn diese Formel sich als richtig erweist, muß die Jodzahl mit der Säurezahl steigen, aber ihr Anstieg muß auch gleichzeitig einen solchen der REICHERT-MEISSL-Zahl bedingen. Letztere dürfte aber noch weiter steigen, wenn die Jodzahl sinkt.

Um bequem den Verlauf der einzelnen Daten vergleichen zu können, ist in Fig. 2 zu den drei aus Fig. 1 noch die Jodzahl eines Samens hinzugezeichnet worden, welche uns nicht die Konstanten des Öles darstellt, sondern die Summe der Doppelbildungen im Öle.

Die sich im Anfang bildenden freien Säuren werden mehr oder minder stark verarbeitet, wobei hauptsächlich Esterbildung eintritt. Infolgedessen steigt mit dem Sinken der Säure die Esterzahl eines Samens, was schon zwischen 4 und 5 zu beobachten war. Da die Säurezahl geschwunden ist und trotzdem die „Buttersäure“ ansteigt, ist anzunehmen, daß die letzten Umwandlungen am Ester stattfinden. Auch die Jodzahl steigt in dieser Zone. In dem nächsten Intervall, also zwischen 5 und 6, fällt die Säurezahl weiter, die Esterzahl sinkt ebenfalls. Dieses Sinken möchte

ich als Zeichen dafür ansehen, daß Säuren höheren Molekulargewichtes gebildet werden. Stimmt diese Annahme, so muß die REICHERT-MEISSEL-Zahl einen kräftigen Abfall zeigen, den wir auch in der Figur feststellen können. Desgleichen sinkt die Jodzahl. Da wir uns jedoch nur mit der Einsämlings-Jodzahl befassen, ist für diese nur ein kleiner Rückgang kennzeichnend. Das Absinken des ersten Prozesses wird wohl durch den nun folgenden Anstieg

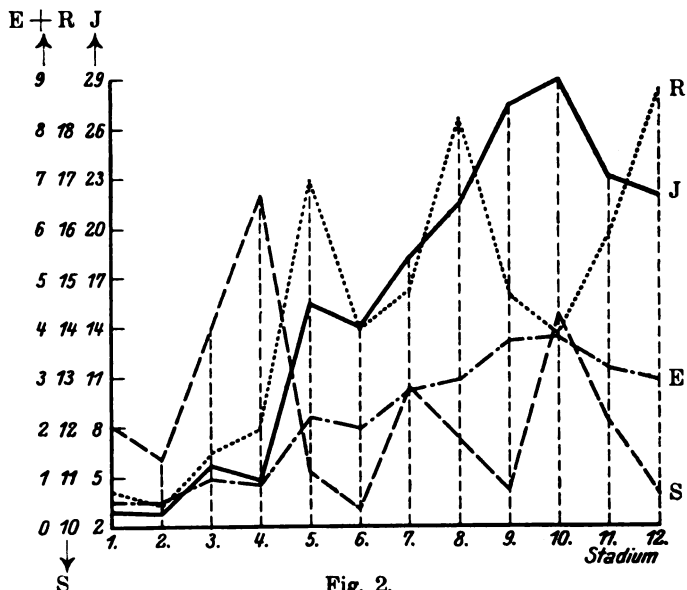
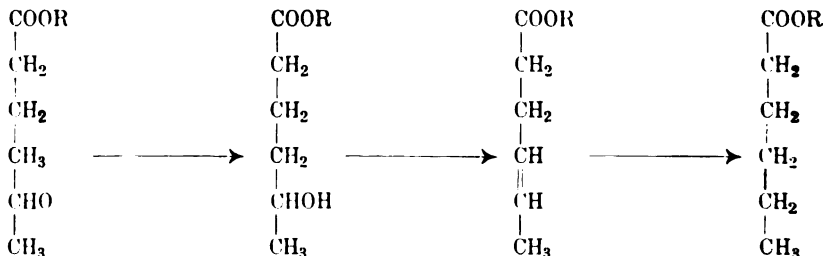


Fig. 2.

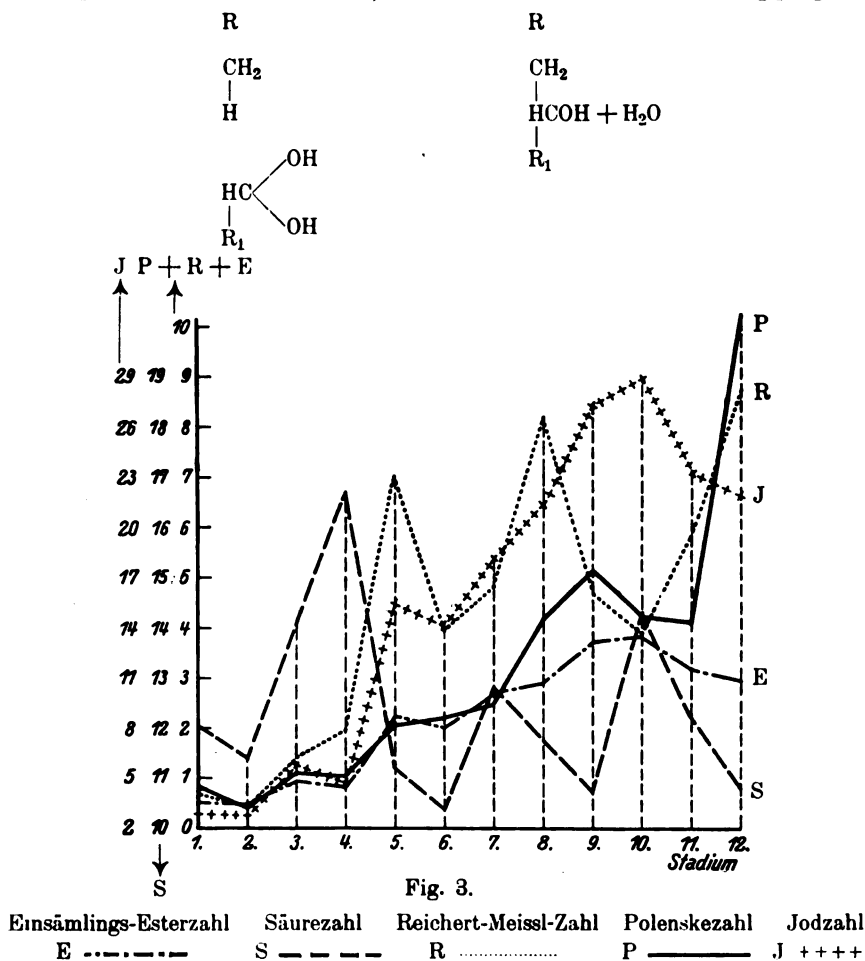
Einsämlings-Esterzahl Säurezahl Reichert-Meißel-Zahl Jodzahl
 E ———— S ———— R J ————

wegen erneuter Abspaltung von Wasser und Entstehung von Doppelbindungen verdeckt.

Wollen wir nun eine Hypothese für den weiteren Fortgang der Synthese aufstellen, so kommen wir zu einer Vergrößerung der Säuren im veresterten Zustande, was sich in Formeln etwa folgendermaßen ausdrücken ließe:



Diese „Aldolkondensation“ möchte ich in einem übertragenen Sinne auffassen, wobei ich die Ansicht WIELANDS (6) vertrete, daß es sich dabei um eine Art Dehydrierung handelt, bei der die $\text{CH}_2\text{-H}$ -Gruppe das Wasserstoffatom, der Orthoaldehyd die OH -Gruppe gibt.



Bei der Betrachtung des nächsten Intervalles wollen wir zunächst die Auswirkungen beachten, welche durch den gerade schematisch wiedergegebenen Prozeß ausgelöst werden müssen.

Erfolgt dieser Aufbau der höheren Säuren, so darf erst verhältnismäßig spät die POLENKE-Zahl zum Anstieg kommen. Um den Verlauf der POLENKE-Zahl mit den anderen vergleichen zu können, ist diese in Fig. 3 mit den Kurven der vorherigen Figur zusammen gezeichnet worden.

Bis jetzt hielt sich diese Zahl auf sehr niedriger Höhe. Ihr Anstieg kann sich auch im Anfang des skizzierten Umsatzes nicht auswirken, sondern erst bei den beiden letzten Umsätzen. Sie steigt zunächst zwischen 6 und 7 sehr wenig, während die Jodzahl dort einen kräftigen Anstieg zeigt. Von 7—8 nimmt die POLENSKE-Zahl dann sehr zu, welche Zunahme sich noch stark bis 9 fortsetzt. Wir werden sehen, daß an dem späteren Steigen die zweite nun zu behandelnde Etappe mitbeteiligt ist. Auch der Anstieg der Jodzahl bis 10 ist nicht einfacher, sondern komplexer Natur. An dieser sind sehr wohl der Weiteraufbau wie die späteren Etappen zu erkennen. Von 10 ab wird aber alles dermaßen komplex, daß auf eine genaue Deutung verzichtet werden soll. In die starke Erhöhung sind also meiner Meinung nach sowohl der Übergang einer zweiten Beta-Oxybuttersäure über Beta-Gamma-Krotonsäure zu Buttersäure inbegriffen, wie der Aufbau der letzteren der ersten Etappe zu Capronsäure. Weiterhin ist es auch denkbar, daß die anhaltende Erhöhung mit dem Vorhandensein von überbleibenden Säuren mit Doppelbindung in Zusammenhang steht, während der bei 10 einsetzende Abfall der Jodzahl bezeugt, daß ein Teil der sie bedingenden Körper nur Zwischenprodukte waren.

Von den nun folgenden Etappen erhöhter Neubildung von Säuren und Ester sei nur der Anfang und die POLENSKE-Zahl als Zwischenstufe ausgewertet. Hier ist wieder der vorauseilende Anstieg der freien Säuren ganz kennzeichnend, deren Höhepunkte bei 7 und 10 liegen. Die REICHERT-MEISSEL-Zahl folgt, wie deutlich erkennbar, nach. Ihre Höhepunkte finden wir bei 8 und 12. Zu allerletzt kommt die POLENSKE-Zahl mit einem sehr starken Anstieg, nachdem sie zwischen 9 und 10 nur wenig sank. Dieses Verhalten ist durch das Übereinanderlagern mehrerer Prozesse unbedingt getrübt. Ihr Abfall nach einem kräftigen Steigen bezeugt, daß Ester niederer Säuren, also mit hoher Esterzahl verbraucht werden. Dem widerspricht aber die Zunahme der REICHERT-MEISSEL-Zahl. Da zugleich die Ölmenge sinkt, so müssen irgendwelche zur Zeit nicht überblickbare Umwandlungen stattfinden.

Um die Auswertung der Hydroxylzahl leichter vornehmen zu können, sei diese in Beziehung zu anderen Daten gebracht. Die Unsicherheit der Ergebnisse, welche durch Untersuchungsfehler und die Methode gegeben ist, wurde durch Parallel-Bestimmungen ermittelt. Die Doppelwerte schwanken um etwa fünf Einheiten der Kurven. Wenn wir also bei einzelnen Stadien negative Werte fest-

stellen müssen, so dürften diese in den Fehlern ihre Erklärung finden. Ferner folgt hieraus, daß geringe Schwankungen nicht ausgewertet werden dürfen. Jedoch soll dieser Vorbehalt mich nicht hindern, die starken Wechsel im Verlauf der Kurven zur Auswertung zu benutzen.

Wir wenden uns zunächst der Hydroxylzahl der Fettsäuren zu. Zu diesem Zwecke ist selbige in Fig. 4 gemeinsam mit der

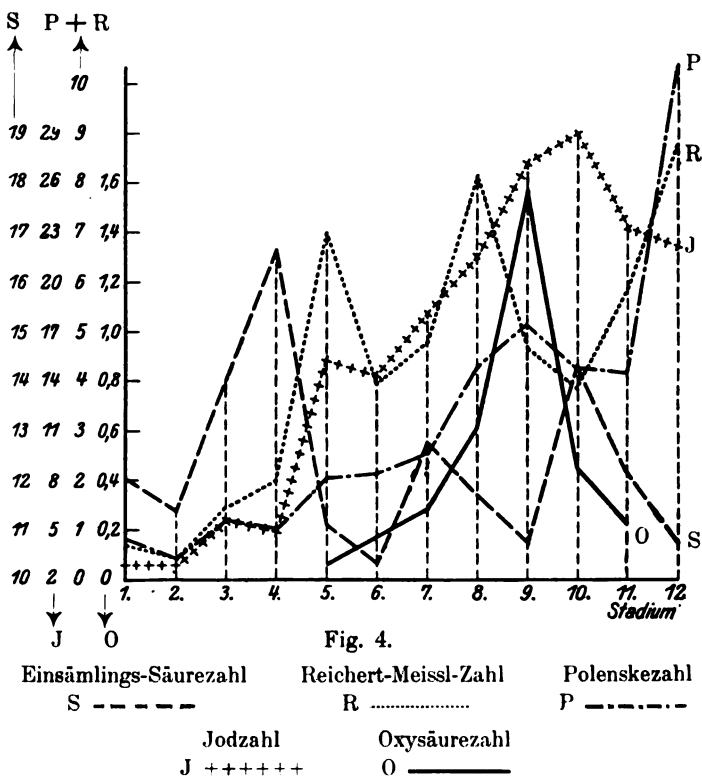


Fig. 4.

Jodzahl, REICHERT-MEISSEL-Zahl, POLENSKE- und Säurezahl graphisch dargestellt worden. Selbstverständlich sind alle Größen wieder auf einen Samen berechnet. Leider erlaubte der geringe Ölgehalt der Anfangsstadien nicht, auch für diese die Hydroxylzahl der Fettsäure, die ich im weiteren auch kurz Oxysäurezahl nennen will, zu bestimmen. Es ist also bei diesen nicht möglich, einen Rückschluß auf etwa vorhandene Hydroxylsäuren zu ziehen.

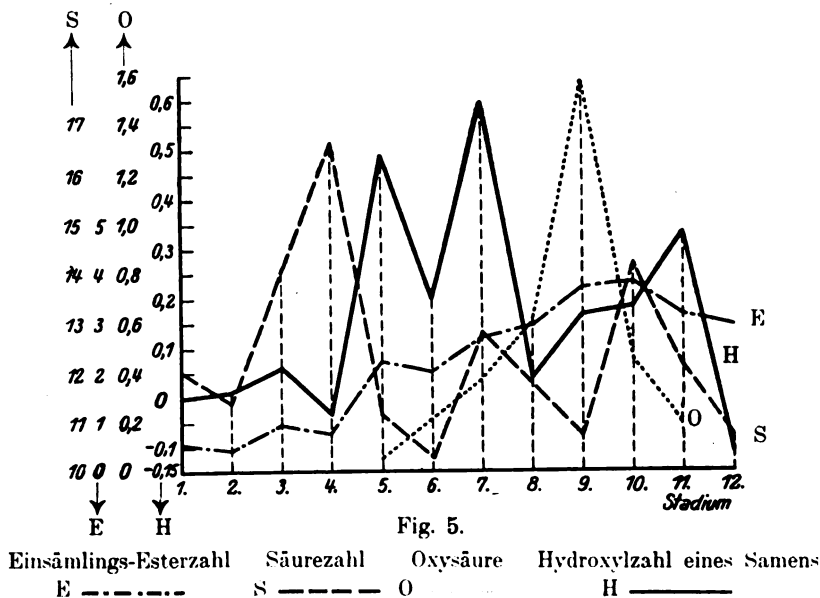
Vergleichen wir zunächst die Fettsäuren-Hydroxylzahl mit der Jodzahl, so ist festzustellen, daß das zweite Maximum der Jodzahl bei 5 von einem Tiefstand der Hydroxylzahl begleitet ist.

Diese Feststellung stimmt sehr gut zu meiner Theorie. Wenn nämlich nach meinen Gedankengängen das Entstehen der Doppelbildung einsetzt, muß die Hydroxylzahl der Oxysäure sinken. Jetzt setzt eine neue „Aldolbildung“ ein. Die Hydroxylzahl steigt daher im Anfang langsam, von 8 aber sehr stark, um bei 9 ihren Höhepunkt zu erreichen. Da aber gleichzeitig die Bildung von Doppelbindungen erfolgt, kann natürlich nicht die volle Höhe erreicht werden. Während die Bildung der Doppelbindungen bis 10 weitergeht, sinkt die des Aldols schon ab. Es muß deshalb der Abfall der Hydroxylzahl dem der Jodzahl vorausseilen. Die Jodzahl muß aber folgen, was wir auch ein Stadium weiter beobachten können.

Bringen wir die beiden eben verglichenen Werte noch mit der REICHERT-MEISSEL-, POLENSKE- und Säurezahl in Beziehung, so sehen wir zunächst ein Ansteigen der REICHERT-MEISSEL-Zahl, das von einem solchen der Hydroxylzahl begleitet ist. Letztere steigt auch weiter beim Sinken der REICHERT-MEISSEL-Zahl. Es könnte somit eine niedere Fettsäure durch Aldolbildung aufgebaut werden. Wenn die REICHERT-MEISSEL-Zahl gegen das Ende wieder zunimmt, geht die Hydroxylzahl zurück. Die Zunahme der REICHERT-MEISSEL-Zahl ist somit nicht die Folgeerscheinung der Hydroxylzahl, sondern der dieser vorhergehende Vorgang. Die POLENSKE-Zahl hat mit der Hydroxylzahl den gleichzeitigen Anstieg und das Maximum gemein. Während die Hydroxylzahl jedoch stark fällt, geht dieses bei der POLENSKE-Zahl nur schwach vor sich. Es verschwinden also die mittelhohen Säuren ganz wenig und werden zu weniger flüchtigen aufgebaut. Die Jodzahl bleibt ja in großer Höhe und läßt der Vergleich mit der Säurezahl das Maximum der letzteren bei 7 erscheinen. Letztgenannte Größe erreicht von allen in Frage kommenden zuerst den Höhepunkt, während die anderen nachfolgen.

Fassen wir das Bild zusammen, so ist als erstes bei einer Fettsäurebildung ein Ansteigen der Hydroxyl- und Säurezahl zu beobachten. Es erfolgt dann eine Veresterung, die die freie Säure schwinden läßt. Es entsteht niedere Säure, die durch die REICHERT-MEISSEL-Zahl zum Ausdruck gebracht wird. Die Jodzahl steigt etwas mit. Da die Hydroxylzahl weiter steigt, so mag erneute Aldehydanlagerung eintreten. Die REICHERT-MEISSEL-Zahl fällt dann steil ab, der beim nächsten Stadium die Hydroxylzahl ebenso folgt, während die Jodzahl weiter zunimmt. Die POLENSKE-Zahl fällt nur um ein wenig ab.

Im Gegensatz zu der Hydroxylzahl der Fettsäure ist die des Öles, selbstverständlich auch auf einen Samen berechnet, eine viel komplexere Größe. Sie wird sowohl durch die Mono- und Diglyceride, wie auch durch die Orysäuren bedingt. Daneben könnte man daran denken, daß eine Lactonbildung, welche bei Orysäuren durchaus möglich ist, in einer Hydroxylzahl nicht in Erscheinung treten kann, wenn die Öle direkt verwendet werden. Hingegen



werden die OH-Gruppen zur Geltung kommen, wenn man vorher die Säuren durch Verseifen in Freiheit setzte, dann sind die Lactone gespalten und wirken als Alkohole.

In Fig. 5 sind Hydroxylzahl des Öles, die der Fettsäure, Ester- und Säurezahl dargestellt. Wir wollen zunächst aus den oben angegebenen Gründen die beiden Hydroxylzahlen miteinander vergleichen, da beide Werte, auf einen Samen berechnet, unmittelbar vergleichbar sind. Leider beginnt die eine Größe erst bei 5.

Sofort ist die Verschiedenheit der beiden Kurven im Anfang auffallend. Bei 5 ist kaum eine Oxyssäure vorhanden. Dagegen macht sich eine Ölhydroxylzahl deutlich geltend. Hierfür dürfte es zwei Möglichkeiten der Erklärung geben:

Entweder müßte eine Milch- oder andere Oxyssäure vorhanden sein, welche sich nicht durch Petroläther ausschütteln läßt. Bekanntlich ist ja Milchsäure in Benzin unlöslich. Dasselbe gilt aber

nicht für die höheren Fettsäuren, welche in Petroläther löslicher sind. Die Gegenwart anderer Ölsäuren und die Bestimmung der Azetylzahl in der Ölfraction lassen diesen Gedanken an Wahrscheinlichkeit verlieren.

Zweitens wäre daran zu denken, daß die Bestimmung im Öle unmittelbar mehr die Mono- und Diglyceride als die Oxysäuren erfaßt, besonders wenn solche in Lactone umgewandelt sind.

Auch im weiteren Verlauf besteht kaum eine Ähnlichkeit der beiden Kurven. Der Aufstieg beider zwischen 8 und 9 wäre als einziges Zusammengehen zu werten. Wir werden darum am besten die Öhydroxylzahl mit der Ester- und Säurezahl vergleichen.

Der erste bedeutende Anstieg der Säure zwischen 2 und 4 ist ohne nennenswerten Einfluß auf die OH-Zahl, wobei wir die Fehler der letzteren beachten. Die Esterzahl steigt in dieser Zone noch schwach. Von 4—6 fällt dann die Säurezahl, die OH-Zahl steigt stark bis 5, um dann sofort wieder auf 6 zu sinken. Die Esterzahl geht kräftig nach oben, um nur schwach abzufallen. Hierbei kann man die Umwandlung über Oxysäuren und ungesättigte Säuren als die Kurven etwas überlagernd annehmen.

Von 6—7 steigen alle drei Größen, und zwar stark die Säurezahl, jedoch noch stärker die Hydroxylzahl. Hier kann schon mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden, daß die Oxysäuren nicht beteiligt sind. Es kann sich dabei nur um die Bildung von Mono- und Diglyceriden handeln.

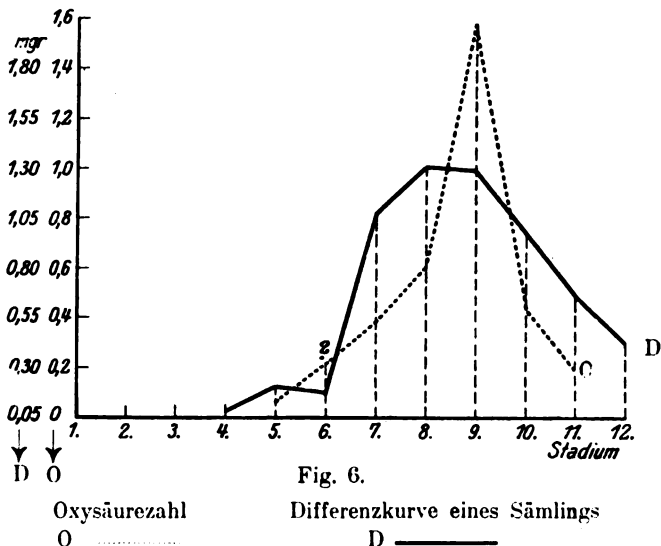
Zwischen 7 und 9 nimmt die Säurezahl ab. Die OH-Zahl sinkt zwischen 7 und 8 sehr beachtlich, während ihr Anstieg von 8 zu 9 mit der Oxysäurenbildung zusammenfällt. Im Gegensatz zu diesen beiden Kurven steigt die Esterzahl kontinuierlich. Wir sehen also auch hier wieder intermediäre Mono- und Diglyceride. Durch das Vorhandensein der Säure-Hydroxylzahl gehen wir bei dieser Annahme ziemlich sicher.

Von 9 bis 10 nimmt die Säurezahl stark zu, um sofort wieder zu sinken. Die OH-Zahl bleibt zwar gleich, da jedoch die Säure-Hydroxylzahl stark fällt, kann sehr wohl wieder eine intermediäre Glyceridbildung in Frage kommen.

Zwischen 10 und 11 steigt sogar die Hydroxylzahl, wogegen die Esterzahl abnimmt, was ich durch Lactonspaltung bedingt als leicht denkbar erachte. Jedoch wird der Abfall durch die Neubildung von Estern nicht sehr merklich.

Wir dürften bei der Zusammenfassung der Betrachtungen über die OH-Zahl kaum irre gehen, wenn wir in der Hydroxylzahl des Öles einen Stützpunkt für die allmähliche Veresterung der Ölsäuren erblicken.

Es erscheint mir noch erforderlich, die Differenzkurve des Ölgehaltes eines Samens in mg nach SOXHLET minus der SCHMID-BONDZYNSKI-Zahl zu erwähnen, zu welchem Zwecke in Fig. 6 diese Differenzkurve und die Oxysäurezahl gemeinsam gezeichnet sind. Diese Differenzkurve ist in vorliegender Fassung eine chemische



Bestimmung solcher Stoffe im Öl, die durch Salzsäure herausgespalten werden und löslich sind. Den ähnlichsten Verlauf hat diese Größe mit der Oxysäurezahl, und es könnte sich vielleicht um diese Körper handeln.

Zum Schluß möchte ich noch der Vollständigkeit halber in Fig. 7 das Unverseifbare eines Samens in mg und die Oxysäurezahl bringen. Bei dieser Berechnung auf einen Samen ist im allgemeinen ein Anstieg der unverseifbaren Stoffe zu finden. In Prozenten jedoch ausgedrückt, bleibt die Größe bei Berücksichtigung der Fehler nahezu konstant, was wir schon aus Zahlenkurve 22 ersehen. Im großen und ganzen können wir feststellen, daß die Menge des Unverseifbaren mit dem Ölgehalt eines Samens ansteigt. Merkwürdig ist der große Anstieg von 8 auf 9 und der darauffolgende Abfall zwischen 9 und 10. Beachten wir aber, daß auch

der Ölgehalt in Zahlenkurve 6 eine ähnliche Bewegung zeigt, so dürfte dieses wohl in Zusammenhang stehen. Mit größter Vorsicht möchte ich an einen Vergleich der Oxysäurenzahl mit der Menge des Unverseifbaren denken. Da jedoch zu wenig von der Rolle der diese Größe gebenden Stoffe im Getriebe der Pflanze bekannt ist, so will ich mich jeglicher Auswertung enthalten. Es steht jedoch für mich fest, daß das Unverseifbare kaum eine oder doch eine der Masse nach nur unbedeutende Rolle bei der Fettbildung spielt.

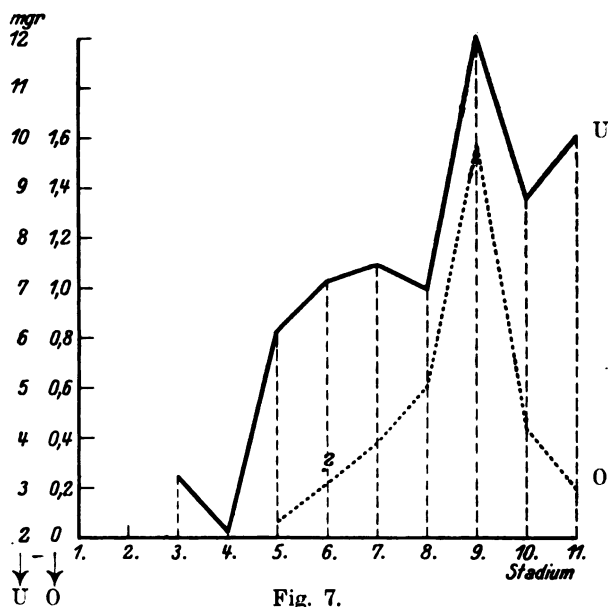


Fig. 7.

Vergleich von Unverseifbarem und Oxysäure eines Samens
 U ————— O - - - - -

Ob damit Katalysatoren oder ähnliche Körper gefaßt werden, das zu behaupten, möchte ich nicht wagen, da es mir zu unsicher erscheint.

Bei Zusammenfassung obiger Gedankengänge können diese zu folgender Hypothese vereinigt werden:

Der Beginn der Fettsäurebildung wäre danach durch einen Abbau des Zuckers nach Art einer Atmung bis zu Acetaldehyd bedingt. Dieser ist als Atmungsprodukt weitgehendst durch KLEIN (7) und andere nachgewiesen. Mit groben Methoden konnte ich allerdings keinen Aldehyd feststellen. Hierzu arbeitete ich mit einem Relaisystem aus Arabinose und Phenylhydrazin. Die Arabinose bildet unter bestimmten Bedingungen ein unlösliches Hydrazon.

Hierbei ist noch von Vorteil, daß dieses die optischen Ebene so gut wie gar nicht dreht im Gegensatz zu der Arabinose selbst, welche eine starke Drehung besitzt.

Sensibilisiert man eine genau gewogene Menge von Phenylhydrazin in Eisessiglösung, so kann man bei Zugabe derselben Menge Arabinose wie in einem blinden Versuch die ungebundene Menge Arabinose an dem Unterschied der Drehung feststellen.

Leider waren größere Mengen von Aldehyden im Öl nicht nachweisbar, und ganz kleine Mengen erfaßt diese Methode nicht. Andererseits ist auch mit dem Nachweis geringer Mengen wenig gewonnen, da sich diese ja immer bei der Atmung feststellen lassen und man dann nicht weiß, ob es sich um ein Übergangsglied zur Fettsäurebildung oder um ein Zwischenprodukt der doch immer vorhandenen Atmung handelt.

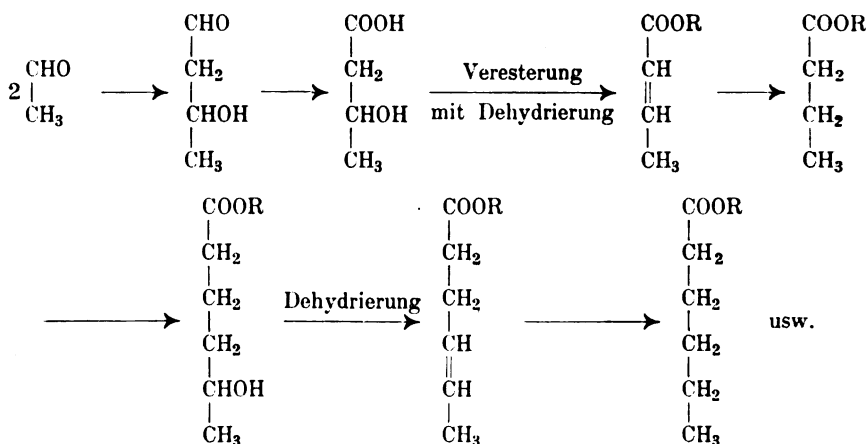
Wir müssen uns, wie schon oben gesagt, bewußt sein, daß dieser Anfang hypothetisch ist, jedoch sind hierfür die von NEUBERG und ARINSTEIN (8) entwickelten Gedankengänge Stützen, auf welche bei der Besprechung der Literatur noch näher eingegangen werden soll. Von nun ab können aber die Ergebnisse durch Analysedaten gestützt werden.

Diese eben besprochenen Aldehyde kondensieren sich zu Aldol, wobei sich sehr bald eine Säure bilden muß, die als erster Vorgang durch die Säure- und auch Oxysäurenzahl erfaßt werden konnte. Eine nun durch die Jodzahl belegte Abspaltung von Wasser unter Entstehen einer Doppelbindung ist der weitere Schritt. Das Ansteigen der flüchtigen wasserlöslichen Säure ist durch die nun kommende REICHERT-MEISSL-Zahl erklärt. Da die freien Säuren dann abfallen, dürfte währenddessen eine Veresterung eingetreten sein, wofür der Verlauf der Esterzahl und der der Hydroxylzahl des Öles Stützpunkte sind. Jetzt erfolgt ein weiterer analoger Aufbau, der zu Säuren mittelhohen Molekulargewichtes führen muß. Als Beweis hierfür möchte ich den weiteren Anstieg der Oxysäurenzahl und den späten der POLENSKE-Zahl heranziehen.

Daß die Bildung der Fettsäuren nicht gleichmäßig erfolgt, sondern dabei ein Pulsieren statthat, belegt die erneute und noch einmal wiederholte Zunahme der Säurezahl, der auch hier deutlich die REICHERT-MEISSL-Zahl nachfolgt. Die anderen Konstanten werden durch die ersten Etappen in den mittelhohen und hohen Säuren ebenfalls beeinflußt. Nunmehr werden die Dinge so komplex,

daß eine detaillierte Ausdeutung auf die größten Schwierigkeiten stoßen würde.

Wollen wir nun noch obige Zusammenfassung der Ergebnisse in Formeln wiedergeben, so würden wir nachfolgendes Bild erhalten:



Literaturbesprechung

Nachdem ich unabhängig von der Literatur die Untersuchungsergebnisse meiner Arbeit in obige Gedanken zusammengefaßt habe, soll im folgenden auf die Literatur eingegangen werden, und zwar möglichst in chronologischer Reihenfolge.

1859 gelang es als erstem SACHS (9), eine Stärkebildung aus Öl festzustellen. Die aus demselben Jahre stammende Arbeit von MASCHKE (10) ist eine der ältesten über die Bildung von Öl im reifenden Samen. Er erkannte die Bildung transitorischer Stärke vor dem Übergang in Öl.

Auch PFEFFER (11) ging dann 1872 diesem Problem nach. Dabei fand er in günstigen Fällen (*Paeonia*, *Ricinus*) Stärke als erstes Speicherprodukt, das sich nachher in Öl umwandelt. Doch kommt es vor (*Silybum*), daß nur sehr geringe Mengen solcher transitorischen Stärke vorhanden sind. Man möchte geneigt sein, hier Inulin an die Stelle der Stärke zu setzen. Der Höhepunkt der Stärkebildung fällt bei *Paeonia* mit dem Verschlusse des Nabelstranges zusammen, und es erfolgt die Umsetzung in Öl auch im abgelösten Zustande. Sicherlich ist die Feststellung interessant, daß Samen, welche noch kein Öl gebildet haben, leichter zur Keimung zu bringen sind. Auch bei Bäumen und Kräutern kennen wir eine ähnliche Umbildung. Es hat den Anschein, als ob in der Ölbildung ein gewisser „Vorteil“ liege, da der Samen oder das Gewächs wirklich ruhen und die Fermente nicht fortlaufend Zucker erzeugen können. Die Umwandlungen, welche die Zuckerbildung aus Öl erfordert, sind viel verwickelter, vielleicht werden die Samen durch die Ölbildung in einen tiefen Ruhezustand versetzt. Etwas anderes sind die stärke-speichernden Endo-

sperme mit ihren toten Zellen und der in anderen Schichten erfolgenden Diastaseerzeugung.

1868 stellte dann auch MÜNTZ (12) bei der Reifung des Rapses eine Ölzunahme bei gleichzeitiger Verminderung der Glukose fest.

Jedoch ist dieses Problem von botanischer Seite nur sehr wenig bearbeitet worden. In einer 1914 erschienenen Arbeit schreibt LUNDEGÄRDH (13): „Die Umwandlung von Stärke in Öl ist chemisch völlig unbegreiflich.“ Ähnlich drücken sich auch CZAPEK (14) in der ersten Auflage seiner Biochemie der Pflanzen 1904 und JOST (15) 1908 in seiner Physiologie aus.

LUNDEGÄRDH spricht in seiner Arbeit viel vom physiologischen Gleichgewicht Öl—Stärke, aber für unser Problem findet sich darin nichts von Bedeutung. Desgleichen enthält SPAMPANIS (16) Arbeit 1899 für uns kaum Greifbares.

Es wird darum nur wenig Zweck haben, auf ältere Literatur zurückzugreifen. 1895 zeigte LECLERC DU SABLON (17), daß bei reifenden Samen von *Ricinus communis* und *Soja hispida* die Glukose von der Pflanze sehr schnell verbraucht wird. — 1896 erkannte er dann bei einer anderen Arbeit (18) wie schon RECHENBERG (19) 1881 das intermediäre Auftreten größerer Säurezahlen.

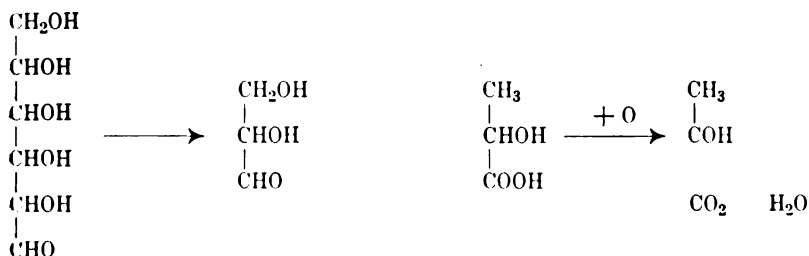
GERBER (20) hat 1897 über den Zusammenhang von Öl und Mannit gearbeitet, wobei er feststellte, daß sich die Mannitmenge bei starker Ölbildung merklich verminderte.

Über die Bildung der Fettsäuren ist bisher wenig geschrieben. Einer der ersten, welcher theoretische Betrachtungen darüber anstellte, ist E. FISCHER (21) 1909. Er ist der Meinung, daß sie durch Kondensation von zwei bis drei Glukosemolekülen entstehen, auch aus Pentose soll dieses möglich sein.

In neuerer Zeit neigte man mehr der Ansicht zu, daß ein Abbau des Zuckers zu Acetaldehyd erfolge.

MAGNUS LEVY (22) entwickelte schon 1902 bei der Beobachtung des Auftretens von Butter- und Capronsäure als Begleiterscheinung der Leberautolyse den Gedankengang, daß sich Zucker zunächst nach Art der Atmung in Milchsäure spalte, diese erfahre eine intramolekulare Umsetzung in Acetaldehyd, Wasserstoff und Kohlendioxyd. Der Wasserstoff wirke dann weiter auf den Aldehyd ein und bilde Stearinsäure. Auf diese Formeln näher einzugehen, will ich unterlassen, da mir diese Theorie allzu hypothetisch erscheint.

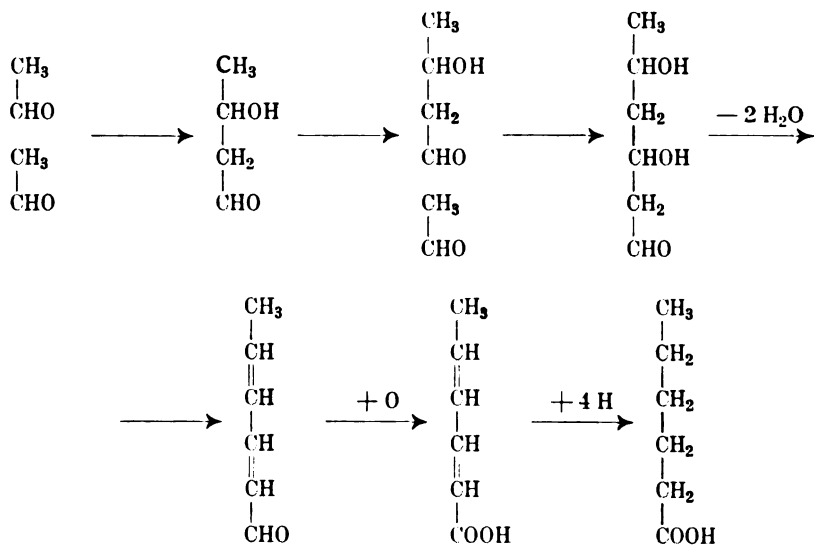
Die Bildung von Acetaldehyd aus Milchsäure und den intermediären Charakter der Zerspaltung von Traubenzucker in Glycerinaldehyd und Milchsäure haben besonders BUCHNER und MEISENHEIMER 1910 (23) hervorgehoben. Ihre Theorie sei hier in Formeln wiedergegeben:



EULER (24) hat 1909 diesen Gedanken noch weiter entwickelt und auf die hohe Reaktionsfähigkeit des Atmungszwischenproduktes „Aldehyd“ hingewiesen,

was ja auch heute von anderer Seite angenommen und bewiesen ist. Es erfolgt nach seiner Meinung eine Kondensation zu Acetal, wie auch ich dieses hypothetisch angenommen habe. Dieses Aldol soll weiterhin dem gleichen Vorgang unterliegen, indem sich nochmals Aldehyd anlagert. Aus dieser Verbindung wurde nun unter Erscheinung von Doppelbindungen Wasser abgespalten. Die entstandene Sorbinsäure werde jetzt zu Capronsäure reduziert. Diese Auffassung EULERS steht im Gegensatz zu der von IVANOW (25), auf welche ich noch zu sprechen komme.

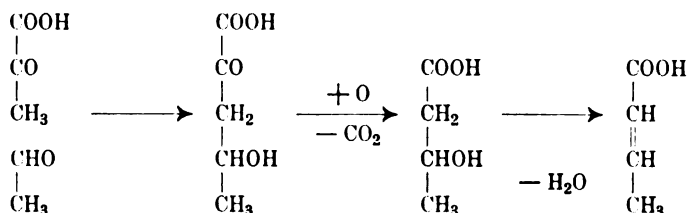
In Formeln gesetzt würde diese Theorie folgendes Bild ergeben:



Wenn sich das Sorbinsäurealdehyd nach Art eines Aldols weiter kondensiert, so entstehen Stoffe, die bei unvollständiger Reduktion Ölsäure ergeben, ist dagegen eine völlige Reduktion eingetreten, so ist das Endprodukt Stearinsäure. Besonders die gerade Zahl der Kohlenstoffe der natürlichen Fettsäuren ist ein Hauptstützpunkt dieser Gedankengänge.

An diesen EULERSchen Gedankengängen ist fraglos sehr viel Wahres, und zwar ist dieses die fortlaufende Aldolkondensation. Des weiteren ist ein Beweis für sie in dem Auftreten von hohen Jodzahlen bei der Bildung der Ölsäure zu sehen. Diese sinken wieder ab, was sie nicht dürften, wenn die gesättigten Säuren zuerst erscheinen würden. Ich beachte selbstverständlich dabei die Jodbindung eines Samens. Für die Zwischenkörper dieser Aldolkondensation möchte ich die Oxysäuren, welche ja nur eine Zwischenstufe sind, anführen. Dagegen läßt sich EULERS Theorie nicht mit dem intermediären Anstieg der REICHERT-MEISSEL-Zahl und POLENSKE-Zahl in Einklang bringen.

Einen weiteren, aber mit EULERS Gedanken nahe verwandten Ausbau gibt IDA SMEDLEY (26) 1912. Sie läßt die Aldolkondensation nicht an Aldehyden, sondern an Alpha-Ketosäuren erfolgen. Als Beispiel nimmt sie die Brenztraubensäure und den Aldehyd, welche beide Zwischenkörper der alkoholischen Gärung sind.



Man bekäme auch hier eine Krotensäure als Zwischenprodukt. Weiter kommt man nun aber nur durch Reduktion zu Buttersäure und Anlagerung neuer Aldehyde, oder man muß wie EULER bereits aufgebaute Aldehyde anlagern.

Über die synthetische Wirkung von Fermentauszügen auf Glycerin und Ölsäure hat IVANOW (27) gearbeitet. Er kommt zu dem Schluß, daß die Synthese der Glyceride durch hohe Konzentrationen von Lipase hervorgerufen werde. „Dieses Ferment ist nichts anderes als die Lipase, die in konzentrierter Lösung synthetisch, in schwachen Lösungen spaltend zu wirken vermag“. Er kommt zu diesem Ergebnis durch Beobachtung der abnehmenden Säurezahl.

Eine Arbeit, in welcher ähnliche Methoden wie in der vorliegenden benutzt wurden, ist die von IVANOW (25) 1912. Sie bringt einen vorzüglichen historischen Überblick, auf den aber nicht eingegangen werden soll, weil ich auf die Originale zurückgegangen bin.

Da über die Bildung von Öl aus Eiweißstoffen in der Botanik nichts bekannt ist, geht IVANOW über die Gedankengänge der Zoochemie hinweg und stellt die Entstehung des Öles aus Zucker nach folgendem Schema hin:



Der Prozeß muß dann in einzelne Etappen zerlegt werden, von denen eine die Esterbildung ist, welche durch ein Ferment verursacht werden soll.

Zur Untersuchung verwandte er Samen mit möglichst verschiedenen Ölsäuren, Lein, Mohn, Raps und Hanf.

Leider arbeitete er mit nur sehr kleinen Samen, bei welchen die Einflüsse der Schalen sehr groß sind. Das Trocknen nahm er an der ganzen Frucht bei einer Temperatur von 45—50° vor. Dabei können sehr leicht Einwirkungen fermentativer Natur eintreten. Die reduzierenden Körper bestimmte er nach FEHLING und setzte sie als Zucker ein. Die Pentosane erhielt er wie üblich aus den Phlorogluciden. In der ätherlöslichen Substanz und im ganzen Samen wurde der Stickstoff nach KJELDAHL bestimmt. Das Öl extrahierte er mit Äther, den er dann abdestillierte. Es ist jedoch sehr leicht möglich, daß durch die Ätherbehandlung eine Oxydation durch Peroxyde erfolgt, wodurch dann die Jodzahl fraglich wird. Ich benutzte deshalb lieber Petroläther. Die Trocknung des Öles erfolgt nun wie bei IVANOW.

Er bestimmte die Säure- und Verseifungszahl, die HEHNER-, REICHERT-MEISSL- und Jodzahl. Nach HEHNER-MITCHEL wurden die Hexa- und Tetra-bromide festgestellt, während die gesättigten Säuren nach DAVID als in Ammoniak unlösliche Ammonsalze bestimmt wurden.

Zunächst erstreckten sich seine Untersuchungen auf Leinsamen, wobei er eine Abnahme der Kohlehydrate bei der Fettbildung konstatieren konnte.

Leider berechnete er die Ölkonstanten nur auf das Öl und nicht auf einen Samen, wodurch die Ergebnisse kaum, wie dieses bei MATTHES (1) ausgeführt ist, für die Bildung von Zwischenprodukten auszuwerten sind. Ich setze IVANOWS Ergebnisse über Leinsamen hierher:

Ätherauszug aus dem Leinsamenmaterial von 1907

	I.	II.	III.	IV.
Öl in Proz.	33,8	37,2	40,6	41,9
Säurezahl	8,15	5,31	5,13	4,34
Ätherzahl	192,45	186,33	189,54	195,35
Verseifungszahl	204,6	191,7	194,67	199,69
Jodzahl	165,9	173,5	176,8	172,9
Färbung	dunkelgrün	grün	gelb	hellgelb

Ätherauszug aus dem Leinsamenmaterial von 1910

	I.	II.	III.	IV.
Öl in Proz.	4,37 (2,31)	11	32,5	35,04
Säurezahl	15,4	3,58	4,03	5,65
Ätherzahl	62,62	182,12	184,67	181,15
Verseifungszahl	78,02	185,70	188,70	186,80
Jodzahl	120,6	150,9	168,1	175,3
Hehner-Zahl	35,4	94,5	94,9	94,9
Reichert-Meißl-Zahl	—	0,36	0,43	0,45

In der ersten Tabelle hat die Jodzahl zwar eine im allgemeinen steigende Tendenz, doch sinkt sie zum Schluß ab.

In der zweiten Tabelle fällt die geringe Säurezahl auf, die im Anfang am höchsten ist, dann aber sehr stark abfällt, um wieder bis zum Schluß langsam anzusteigen.

Sonderbar ist der Verlauf der Ätherzahl, den IVANOW auf „Beimengungen“ zurückführt.

Leider ist ein Vergleich dieser Ergebnisse wegen der nicht für einen Samen angestellten Berechnung unmöglich. Die mittlere Zusammensetzung des Öles ist wohl verschieden, doch sind die feinen Schwankungen, welche die geringen Intermediärprodukte hervorrufen, nicht zu fassen.

So interessant die Bestimmungen der gesättigten und ungesättigten Säuren sind, so ist ihnen doch keine große Bedeutung beizumessen, da wir ja gar nicht wissen, ob die Tetrabromide alle Linolsäure und die Hexabromide alle Linolensäure sind. IVANOW geht dabei von der Voraussetzung aus, daß alle Körper im reifenden Samen genau so beschaffen sind wie im schon reifen. Nach meiner Meinung können im reifenden Samen aber Zwischenprodukte vorhanden sein, die ebenfalls mitfallen. Dagegen dürfte der Schluß, daß die ungesättigten Säuren zuletzt erscheinen, berechtigt sein. Über Zwischenprodukte kann IVANOW nichts aussagen. Seine Zahlen möchte ich aber trotzdem einfügen:

Die Prozente der ungesättigten Säuren betragen:

am 18. Juli	3. August	25. August 1910
88,41	88,8	88,3

Tabelle über die mit der Bromierungsmethode gewonnenen Mengen ungesättigter Säuren

	Hexabromid	Tetrabromid	Linolensäure	Leinölsäure	Olein- und Isolinolensäure
I.	10,3	—	3,8	—	—
II.	37,0	6,88	12,2	3,21	70,0
III.	42,66	11,8	15,6	5,5	67,3
IV.	42,25	10,3	15,6	4,74	68,0
	42,9				

Es scheint hier eine etappenweise Bildung von verschiedenen Säuren vorzuliegen. Dagegen sehe ich darin keinen Beweis für den Übergang von gesättigter in ungesättigte Säure, wie dieses IVANOW annimmt. Das zeigt besonders die Berechnung auf das Öl und nicht auf einen Samen als Einheit:

„Zweifellos nimmt bei der Reifung der Leinsamen die Menge der ungesättigten Säuren zu, während sich die der gesättigten vermindert. Daraus kann wohl gefolgert werden, daß die ungesättigten Säuren aus den gesättigten entstehen können.“

Des weiteren behandelt er die Reifungsvorgänge beim Raps. Zunächst gebe ich seine tabellarischen Ergebnisse wieder:

Tabelle über das Rapsöl in verschiedenen Reifestadien der Samen

1907	Trocken- substanz	Prozent des Öles	Färbung	Säure- zahl	Ver- seif.- zahl	Reich.- Meissl- Zahl	Hehner- Zahl	Jod- zahl
7. VII.	30,05	10,017	dunkel	74,31	210,3	—	—	—
25. VII.	44,66	37,55	„	16,05	213,1	2,405	91,65	99,98
8. VIII.	72,41	48,33	„	13,88	—	2,8	95,8	95,31
23. VIII.	88,02	49,940	„	9,4	202,8	1,028	94,96	97,5

Die REICHERT-MEISSEL-Zahl soll nach ihm wenig charakteristisch sein, jedoch zeigt sie ein deutliches Pulsieren, denn wir sehen sie im Anfang ziemlich hoch, um noch etwas anzusteigen und dann stark abzufallen.

Auch die HEHNER-Zahl bezeugt zunächst Säuren niederen Molekulargewichtes und zum Schluß solche mit höherem.

Die Jodzahl gibt anfangs die höchsten Werte, worauf sie jedoch absinkt, um schließlich wieder anzusteigen. Es ist unbegreiflich, wenn IVANOW schreibt: „Die Jodzahl bleibt sich also beim Reifungsprozeß beinahe gleich.“ Ebenso widerspricht das Vorhandensein einer Jodzahl von 99,98 und einer Säurezahl von 16,05 im Anfang und das einer Jodzahl von 97,5 und einer Säurezahl von 9,4 zum Schluß seinem Satze: „Da die hohe Säurezahl auf die Jodzahl gar keinen Einfluß hat, so erhellt daraus, daß die freien Säuren gesättigt sind. Die ersten Säuren, die in den Samen aus den Kohlehydraten entstehen, sind also gesättigte Säuren.“

Im Gegensatz dazu könnte man eher behaupten, daß die ungesättigten Säuren zunächst vorhanden sind. Da sich aber das Bild im Mittelstadium ändert, so könnte man ehestens an Intermediärkörper denken.

Um IVANOWs Auswertung genau kennen zu lernen, setze ich seine Tabelle 15 mit dem anschließenden Satz hier ein.

Säuregehalt der Rapssamen

1907	Trocken- substanz	Gesättigte Säuren	Eruca- und Rapinsäure	Linolen- säure
I.	—	—	—	—
II.	44,66	1,67	88,78	1,14
III.	72,410	—	—	0,249
IV.	88,020	1,20	93,06	0,70

Die Tabelle 15 lehrt also, daß die Zusammensetzung des Rapsöls auf verschiedenen Reifestadien nahezu gleich bleibt.

Die Untersuchungen des Hanfes und Sonnenblumenöles können wir übergehen. Große Schwankungen finden wir erst wieder beim Mohnöl, dessen Tabellen ich hier einfüge:

Analyse des Mohnöls des Matérials von 1907

	Öl in Proz.	Säurezahl	Verseifungs- zahl	Hegner- zahl	Jodzahl
I.	4,6132	—	—	—	—
II.	37,00	46,19	222,3	93,4	127,2
III.	43,4	9,18	220,91	—	126,1—127,8
IV.	45,56	8,093	214,75	95,9	126,7—128,7
V.	48,5	19,2	216,55	95,6	127,5—128,6

Analyse des Mohnöls des Materials von 1910

	Öl in Proz.	Säure- zahl	Verseifungs- zahl	Reichert- Meissl-Zahl	Hegner- zahl	Jodzahl
I.	38,00	58,458	177,7	1,72	—	117,2
II.	46,782	17,71	178,4	0,42	94,9	130,9—132,7
III.	47,56	5,1	183,0	0,515	94,8	131,6—134,5

Wir sehen, daß in der ersten Tabelle die Jodzahl nahezu gleich bleibt, während sie in der zweiten stark zunimmt. Wir erkennen daraus, daß IVANOW bei diesen Untersuchungen in den verschiedenen Jahren auch ganz verschiedene Zustände der Samen angetroffen hat, was seinen Grund in dem bekannten Pulsieren findet.

Sehr wertvoll ist in der ersten Tabelle die anfangs hohe, dann jäh abfallende und wieder steigende Säurezahl.

Das gleiche Variieren ist dann, wie aus nachfolgender Tabelle ersichtlich, bei den Bromiden zu bemerken.

Säuren des Mohnsamens

1910	Linolensäure	Leinölsäure	Olein + gesättigte Säure
I.	0,275—0,288	57,33	35,58
II.	—	—	—
III.	0,55	60,1	33,7

Es sollen nun, nachdem wir uns mit dem Inhalt der Arbeit vertraut gemacht haben, die Schlüsse des Autors in seinen eigenen Worten angeführt werden:

„Es gibt beim Reifen ölhaltiger Samen eine Periode der intensivsten Ölbildung, die bei *Linum*, *Brassica* usw. eine Mitte der gesamten Periode der Entwicklung der Samen aufnimmt. Die ersten Säuren, die in den Samen aus den Kohlehydraten entstehen, sind gesättigte Säuren, was daraus hervorgeht, daß die nachgewiesenen Säuren in allen untersuchten Objekten fast keinen Einfluß auf die Jodzahl haben.“

Sind nun diese zunächst gebildeten Säuren niedere oder höhere Glieder der Fettsäurereihe? Meiner Meinung nach höhere. Denn sie sind nicht flüchtig, was wir klar aus der REICHERT-MEISSELschen Zahl ersehen. Da die Variationen der Säurezahl keinen Einfluß auf die Reichert-Zahl haben, nehmen flüchtige zwischen den freien Säuren nur eine ganz bescheidene Rolle ein.“

Dieser Schluß stimmt, wie wir oben gesehen haben, nicht. Die Bezugssysteme lassen derlei Rückschlüsse ebensowenig zu, wie die Zwischenstufen doch als solche nur vorübergehend in Erscheinung treten können.

Die anfänglich hohe Säurezahl wertet IVANOW kaum aus.

Die verschiedenen Säuren im Öle derselben Pflanze sollen nach ihm „den besten Beleg für die Existenz einer solchen Aufeinanderfolge (von gesättigter vor ungesättigter Säure) darstellen.“

Nach meiner Ansicht widerspricht besonders der große Unterschied der Jodzahl, der auch in seinen eigenen Tabellen zu bemerken ist, seinem Satz: „Bei Pflanzen mit einer kleinen Zahl von Fettsäurekomponenten ist das Öl in den verschiedenen Reifestadien praktisch sozusagen dasselbe.“

Diese Ergebnisse übernimmt CZAPEK (28) in seine Biochemie II. Auflage 1913. Er ist auf Grund der Literatur ebenfalls der Meinung, daß die gesättigten Säuren zuerst erscheinen, stellt es aber als fraglich hin, woher sie kommen.

Dagegen ist eine 1921 erschienene Arbeit von NEUBERG und ARINSTEIN (8) für uns sehr wertvoll. Die Verfasser gehen darin von der Buttersäuregärung aus. Bereits FITZ (29) hat 1880 den Vorgang als einen kernsynthetischen Prozeß gekennzeichnet, weil Glycerin und Milchsäure zu dieser Viererkette verwendet werden können. Er erkannte schon die Entstehung über Aldehyd und Aldol, ohne jedoch einen Nachweis dafür erbringen zu können. Auch BUCHNER und MEISENHEIMER (23) haben ebenso wie SMEDLEY (26) diesen Prozeß bei der Fettbildung nur theoretisch entwickeln können. Erst NEUBERG und NORD (30) haben den Aldehyd wirklich nachgewiesen, was ihnen gerade bei Buttersäure-

erregern durch Abfangen mit Natriumbisulfit gelang, wobei es aber keine Buttersäure gibt.

In den Überresten der technischen Buttersäuregärung sind höhere Fettsäuren auch gelegentlich nachgewiesen worden. Besonders EMMERLING (31) fand 1897 bei *Bacillus butylicus* einen hochmolekularen Körper, den er für Palmitinsäure hielt.

Auch BREDEMANN stieß auf ähnliche Stoffe, es gelang ihm in großen Mengen Glukose mit *Bacillus butylicus* Capron-Capryl- und Caprinsäure zu finden.

NEUBERG behandelt anlässlich der Acetonuntersuchung die Entstehung von Beta-Oxybuttersäure. Die höheren Säuren wurden dabei mit Hilfe von Silber-salzen identifiziert. Leider wurde nicht auf Oxsäuren und Säuren mit Doppelbindung geprüft.

HAEHN und KINTTOF (32) vertreten 1923 ebenfalls meine Ansicht, „daß im allgemeinen die Zuckerarten das Ausgangsmaterial für die Fettsynthese in der lebenden tierischen und pflanzlichen Zelle sind“. Ihre Anschauungen über die Fettsynthese drücken sie in folgendem Schema aus:

„Glukose — Brenztraubensäure — Acetaldehyd — Aldol — Glycerinester.“

Über irgendwelche Zwischenprodukte oberhalb der Brenztraubensäure und des Aldols ist ihrer Arbeit leider nichts Positives zu entnehmen. Sie entwickelten, an LINDNER (33) sich anlehnend, theoretisch die Kondensation des Aldols mit Aldehyd und die Wasserabspaltung zum Aldehyd der Sorbinsäure. Durch direkte Hydrierung entsteht Capronsäure, durch weiteren Aufbau und partielle Hydrierung ungesättigte Ölsäure, durch völlige gesättigte. Wir sehen also auch hier wieder die gesättigten nach den ungesättigten Säuren.

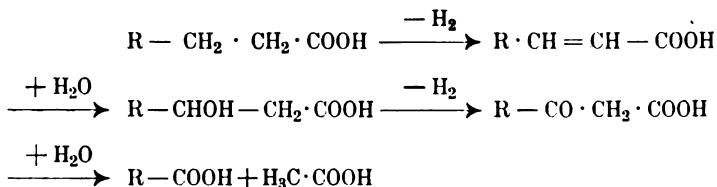
CURTIS und FRANZEN (34) fanden 1912 in grünen Blättern höhere Aldehyde, z. B. Hexylenaldehyd, und halten diese für die Muttersubstanzen der höheren Fettsäuren. Besonders vertritt FRANZEN (35) 1921 diese Ansicht, jedoch ist eine sichere Stütze bei diesen Objekten nur schwer zu erbringen. Zu denken gibt auch das Auftreten von flüchtigen Säuren, die man nur als Nebenprodukte der Atmung auffassen könnte, ihr periodisches Erscheinen ist aber sehr schwer zu erklären. Auf diesen Umstand ist bereits in der MATTHESschen Arbeit (1) hingewiesen.

Als letzte Arbeit über die Fettbildung sei noch die von HAEHN und KINTTOF (36) 1925 erwähnt. Sie benutzten den Pilz *Endomyces vernalis* zur Fettbildung, welche auf einer Spaltung des Zuckers in Acetaldehyd und Kohlendioxyd beruht. Der Acetaldehyd wird dann zum Fettsäuremolekül kondensiert. Als die Vorstufen des Acetaldehydes nehmen sie die Brenztrauben- oder Milchsäure an. Der Pilz führt dann eine Reduktion der Oxy- bzw. der ungesättigten Aldehyde durch.

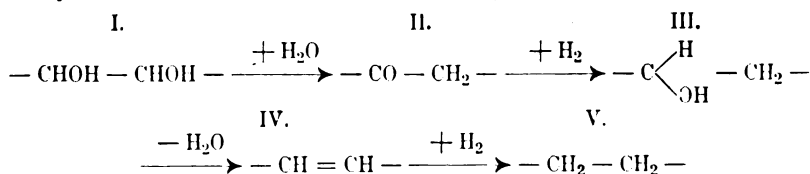
Ich möchte nun noch etwas über den Mechanismus obiger Umsetzungen bringen. Wir wenden uns deshalb den WIELANDSchen (6) Gedankengängen zu. Es dürfte hierbei am besten sein, den Autor selbst sprechen zu lassen:

„Von EINBECK und BATELLI und STERN ist neuerdings festgestellt worden, daß Fumarsäure durch tierisches Gewebe unter

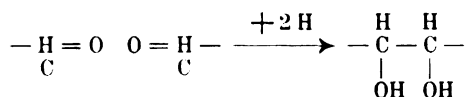
Addition von Wasser in Äpfelsäure umgewandelt wird. Dieser biologische Prozeß ist umkehrbar. Eingesetzte Äpfelsäure geht unter Wasserabspaltung teilweise in Fumarsäure über. In ganz analoger Reaktion haben schon vorher FRIEDMANN und MAASE die Hydratisierung von Krotonsäure zu Beta-Oxybuttersäure durch Leberbrei festgestellt, wie auch DAKIN aus Zimtsäure Beta-Beta-Phenyloxypropionsäure erhielt. Die Zelle schafft sich also auf enzymatischem Wege durch Hydratasen — BATELLI und STERN nennen ihr Ferment ‚Fumarase‘ — ein neues dehydrierbares System, das durch erneute Dehydrierung der gebildeten Karbinolgruppe dem weiteren Abbau den Weg bereitet. Wir gelangen von den höheren Fettsäuren zu Beta-Ketosäuren, die durch einfache hydrolytische Spaltung in Essigsäure und in die um zwei Kohlenstoffatome ärmere Karbonsäure zerfallen. Der Gang dieser Veränderungen drückt sich in folgenden Formeln aus:



Es wird jetzt klar, worauf zuerst KNOOP in diesem Zusammenhang hingewiesen hat, warum alle in der Zelle entstehenden fetten Karbonsäuren der paaren Kohlenstoffatom-Reihe angehören. Die biologische Umformung der Buttersäure in Acetessigsäure fügt sich als einfachstes Beispiel in diesen Rahmen ein. Es ist nicht allzu gewagt, die primäre Dehydrierung der Fettsäuren und die ihr nachfolgende Hydratisierung der Kohlenstoffbindung, die nach chemischen Erfahrungen die OH-Gruppe an das Beta-Kohlenstoffatom setzt, beide Prozesse in mehrfacher Wiederholung, zur Erklärung für die biologische Umwandlung der Fette in Kohlehydrate heranzuziehen. Wie auch der umgekehrte in seiner Wärmetönung endothermische Vorgang in der Annahme mehrfacher Dehydratisierung und Hydrierung eine angemessene Darstellung findet. Am einfachsten Schema entwickelt, ergäbe sich nachstehendes Bild für die Synthese von Fettsäure aus Kohlehydrat:



Wie oben aus abwechselnder Dehydrierung und Hydratisierung, so setzt sich hier die ganze Umformung aus abwechselnder Dehydratisierung und Hydrierung zusammen. Die Gruppe —C=O tritt bei der CANNIZZAROSchen Reaktion als Wasserstoffakzeptor in Tätigkeit; die gleiche Funktion wird hier der Kohlenstoffdoppelbindung —C=C— zugeschrieben. Diese Vorstellungen sind für C=O experimentell durch ganz gleichartige Umwandlungen im Verlaufe der alkoholischen Gärung gestützt. Für den Aufbau der Kette C_{18} (Stearinsäure) ist entweder eine aldolartige Kondensation dreier Hexosemoleküle, wie sie wohl intramolekular zum Inosit führt, oder eine hydrierende Kondensation nach Art der Pinakonbildung diskutierbar. Diese Möglichkeiten seien hier nur angedeutet



Übrigens hat vor kurzem HARRIES die Aleuritinsäure aus Schellack als Trioxypalmitinsäure erkannt, die gleich den mehrfach ungesättigten Säuren der Stearinsäurereihe, Linol- und Linolensäure, im Sinne der versuchten Entwicklung vielleicht als Zwischenprodukt zwischen Fettsäuren und Kohlehydraten stehen könnte.

Allerdings besteht im allgemeinen die Auffassung, daß der wechselseitigen Umwandlung von Kohlehydrat und Fett der Abbau zu einfachen Bausteinen, wie Acetaldehyd vorhergehe. Das Prinzip des gegebenen Deutungsversuches bleibt hiervon unberührt.“

Betrachten wir diese Art der Reaktionen, so wird es uns völlig verständlich, daß die Fettbildung einer Energiezufuhr bedarf.

Die Umwandlung der Zuckergruppen wäre etwa bis II ein Dehydrierungsprozeß, der mit geringem Energiegewinn Aldehyd erzeugen würde. Die Aldolbildung würde den einen aktiven Wasserstoff aus dem einen Aldehyd entnehmen. Nach WIELAND würde der eine Aldehyd wie Wasser hydriert werden, die freie Valenz würde sich mit der freien Valenz verbinden, welche die Verbindung des Wasserstoffes mit dem Sauerstoff des anderen Aldehydes frei macht. Dieser Prozeß wird exotherm verlaufen.

Es folgt jetzt eine Dehydrierung, welche als **exothermer** Vorgang dem Schema IV entspricht. Die nun erfolgende Hydrierung ist ein stark endothermer Prozeß. Es wird verständlich, daß, um die letzte energische Hydrierung zu vollenden, der aktive Sauer-

stoff durch Verbrennen von Glukose usw. beseitigt werden muß. Es müssen also zur Fettsäuresynthese noch energieliefernde Körper verbrannt werden.

Die WIELANDSche Theorie sagt also im Grunde genommen nur etwas über den energetischen Vorgang der Fettsäurebildung aus, während der Chemismus nur durch ein Schema, dem verschiedenartige, wirklich molekulare Formeln zugrunde liegen, dargestellt ist.

Mit Recht schreibt daher BENECKE (37), daß alle derartigen Formeln dem WIELANDSchen Reaktionsschema unterworfen sind.

Betrachten wir diese Schemata, so ist wohl mit Recht zu behaupten, daß die Analysedaten vorliegender Arbeit auch gewisse Stützpunkte für die WIELANDSchen Gedankengänge sind, wobei ich besonders auf die intermediär steigende Jodzahl und Hydroxylzahl hinweisen möchte.

Zusammenfassung

Bei der Zusammenfassung meiner Betrachtungen und der Hypothesen der Literatur, soweit diese durch meine Untersuchungen gestützt sind, kommen wir zu folgender Anschauung über die Fettsynthese. Ausdrücklich möchte ich aber betonen, daß es sich dabei nur um ein hypothetisches Bild handeln kann, das durch die dynamischen Veränderungen der Ölkonstanten gestützt ist. Von großem Wert würde eine weitere Stützung durch präparative Arbeiten sein, die ich für erforderlich halte.

Der Ausgangskörper zur Fettsynthese ist der aus Kohlehydrat entstehende Acetaldehyd. Wie dieses Intermediärprodukt der Atmung sich im einzelnen bildet, gehört nicht zu meiner Theorie.

Durch die Aldolbildung findet eine Vergrößerung des Kernes statt. jedoch erliegt das Aldol sehr bald einer Oxydation seiner Endgruppe, wobei sich eine Oxysäure bemerkbar macht, was die Oxysäurenzahl beweist.

Jetzt setzt eine Dehydrierung im Sinne WIELANDS ein, bei welcher eine Doppelbindung entsteht. Ein Beleg hierfür ist in der intermediär steigenden Jodzahl zu erblicken, die nach dem Sinken der Hydroxylzahl der Säuren fort dauert. Auf die Dehydrierung folgt nun ein endothermer Prozeß, die Hydrierung der Doppelbindung. Es bildet sich Buttersäure, wofür als Beweis die in der Reihenfolge erscheinende REICHERT-MESSL-Zahl angeführt werden kann.

Der nächste Vorgang dürfte dann eine weitere Aldehydanlagerung sein. es käme eine Delta-Oxycapronsäure heraus. Eine

erneut auftretende Dehydrierung schafft wieder eine Doppelbindung. Eine aus der Delta-Oxycaprönsäure erfolgende Lactonbildung könnte vielleicht die Verseifungszahl wie die Differenz zwischen Oxysäurenzahl und Hydroxylzahl des Öles andeuten. Die Jodzahl steigt währenddessen weiter. So geht der Vorgang immer durch Aldolkondensation, Dehydrierung und Hydrierung weiter und schafft Säuren mit gerader Kohlenstoffzahl.

Unabhängig hiervon verläuft die Glyceridbildung. Auch diese geht über Mono- und Diglyceride zu Triglyceriden, was mit der Hydroxylzahl des Öles und der Verseifungszahl belegt werden kann.

Das Auftreten von höheren Fettsäuren bei der Buttersäuregärung gibt ebenfalls einen Anhaltspunkt.

Durch die dynamische Behandlung der Fettsäurekonstanten glaube ich einige Stützpunkte für die Ansichten der Fettsäuresynthese gewonnen zu haben.

Ob die Vorgänge nun im Einzelfall genau diese hier skizzierten Zwischenprodukte ergeben, ist nicht absolut sicher. Dagegen möchte ich die intermediäre Entstehung der Doppelbindung, die Hydroxyde, die niederen, dann mittleren und endlich hohen Fettsäuren wie den stufenweisen Aufbau der Glyceride als gesichert annehmen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. MEZ und Herrn Privatdozent Dr. ZIEGENSPECK für die liebenswürdige Unterstützung durch Rat und Tat sowie durch Überlassung von Büchern und Apparaten aus ihrem Privatbesitze zu danken.

Abstract

Recapitulating my observations and the hypotheses of literature, as far as they are supported by my investigations, we arrive at the following conclusions on the fat-synthesis. I have to emphasize, however, that it is only a question of a hypothetical perception which is justified by the dynamical variations of the oil-constants. Of great value would be a further corroboration by preparative research which is indispensable.

The starting-body of the fat-synthesis is the acetaldehyd, arising from the carbohydrates. It does not concern my theory, how this intermediate product of respiration is being formed separately.

The formation of aldol causes an enlargement of the nucleus, the aldol, however is very soon subject to an oxydation of its terminal group, oxy-acid being perceptible, as proved by the oxy-acid number.

After this, corresponding to WIELAND, a dehydration begins in which a double combination arises. This is proved by the intermediately rising iodine-number which continues after the decrease of the hydroxyl-number of the acids. The dehydration is followed by an endothermous process, the hydration of the

double combination. Butyric-acid is being formed, as a prove of which the in succession following REICHERT-MEISSL number may be accepted.

The next occurrence might probably be a further aldehyd-deposit, the result would be a delta-oxycapron-acid. A renewed appearing dehydriation produces again a double combination. — A formation of lacton from the delta-oxycapron-acid may possible indicate the number of saponification as well, as the difference between the oxy acid- and hydroxyl-number of the oil. The number of iodine in the meantime rises further on. In this way the process always goes through aldon-condensation, dehydration and hydration, and produces acids with an even number of carbon.

The formation of glycerides takes an independant course. This also passes from mono- and diglycerides to triglycerides, which may be proved by the hydroxyl number of the oil and the number of saponification. The appearance of higher fatty-acids in the butyric-acid fermentation is an essential fact also.

By dynamical treatment of the fatty-acid-constants. I believe to have won some supporting points to the notions on fatty-acids synthesis.

It is not absolutely sure, if in individual cases, the proceedings will result in exactly the same intermediate products, here described. The intermediate development of the double combination, the hydroxydes, the lower, the medium, and finally the higher fatty-acids, and the gradual construction of the glycerides, however, may be accepted as quite certain.

Literaturverzeichnis

1. MATTHES: Physiologische Untersuchungen über Umwandlungen des Öles im keimenden Sonnenblumensamen. (Mez, Arch. XIX. 79—135. 1927.) —
2. RÖTTGER: Lehrbuch der Nahrungsmittelchemie. III. Auflage. 1907. —
3. MATTHES und ZIEGENSPECK: Theoretische Betrachtungen über die Ölkons-
stanten als Maßstab für die Veränderungen von Ölen während der Keimung.
(Mez, Arch. XVIII. 269—281. 1927.) —
4. GRÜN: Analyse der Fette und Wachse. I. 1925. —
5. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon. I, 2. 1075. —
6. WIELAND: Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge. (Ergebn. der
Physiol. 20. 477. 1922.) —
7. KLEIN und WERNER: Formaldehyd als Zwischen-
produkt bei der Kohlensäureassimilation. (Chem. Zentr. 1926. I. 2—2929.) —
8. NEUBERG und ARINSTEIN: Vom Wesen der Buttersäure- und Butylalkohol-
gärung. (Biochem. Zeitschr. 117, 269. 1921.) —
9. SACHS: Über das Auftreten
der Stärke bei der Keimung ölhaltiger Samen. (Botan. Zeitg. 1859.) —
10. MASCHKE: Über den Bau und die Bestandteile der Kleberbläschen in Ber-
tholletia, deren Entwicklung in Ricinus, nebst einigen Bemerkungen über Amy-
lonbläschen. (Botan. Zeitg. 1859. 429.) —
11. PFEFFER: Untersuchung über die
Proteinkörper und die Bedeutung des Asparagins beim Keimen der Samen.
(Pringsh. Jahrb. 8. 1872.) —
12. MÜNTZ: Recherches sur la maturation des
graines. (Ann. des Scienc. natur. Botanique. 1886.) —
13. LUNDEGÅRDH: Einige
Bedingungen der Bildung und Auflösung der Stärke. (Pringsh. Jahrb. 53. 1914.) —
14. CZAPEK: Biochemie der Pflanzen. I. Auflage. 1904. —
15. JOST: Pflanzen-
physiologie. 1908. —
16. SPAMPANI: Alcune Osservazioni sulla formazione
dell' Olio nell' Oliva. (Bull. del. Soc. Bot. Italiana. 5—6. 1899.) —
17. LECLERC
DU SABLON: Recherches sur la germination des graines oléagineuses. (Revue
génér. de Botan. 1895.) —
18. LECLERC DU SABLON: Sur la formation des reser-

ves non azotées de la noix et de l'amande. (Compt. Rend. de l'Acad. des Scien. 1896.) — 19. RECHENBERG: Gehalt der tierischen und Pflanzenfette an freien Fettsäuren. (Ber. Chem. Ges. 14. 2216. 1881.) — 20. GERBER: Sur la formation des reserves oléagineuses des graines et des fruits. (Compt. Rend. de l'Acad. des Scien. 135. 1897.) — 21. E. FISCHER: Untersuchung über Kohlenhydrate und Fermente. (Ber. Chem. Ges. 23. 2138. 1909.) — 22. MAGNUS LEVY: Über den Aufbau der hohen Fettsäuren aus Zucker. (Arch. Anat. und Physiol. 1902. 365.) — 23. BUCHNER und MEISENHEIMER: Die Vorgänge bei der alkoholischen Gärung. (Ber. Chem. Ges. 43. 1773. 1910.) — 24. EULER: Grundlage und Ergebnisse der Pflanzenchemie. II. 1909. — 25. IVANOW: Über den Stoffwechsel beim Reifen ölhaltiger Samen mit besonderer Berücksichtigung der Ölbildungsprozesse. (Beih. Bot. Zentr. 28, I. 159. 1912.) — 26. SMEDLEY: Die biochemische Synthese der Fettsäuren aus Kohlenhydraten. (Zentr. Physiol. 26. 915. 1912.) — 27. IVANOW: Über Ölsynthese unter Vermittlung der pflanzlichen Lipase. (Ber. Bot. Ges. 29. 595. 1911.) — 28. CZAPEK: Biochemie der Pflanzen I. 2. Auflage. 1913. — 29. FITZ: Über Spaltpilzgärung. (Ber. Chem. Ges. 15, 1. 1882.) — 30. NEUBERG und NORD: Anwendungen der Abfangmethode auf die Bakteriengärungen. (Biochem. Zeitschr. 96. 133 und 158. 1919.) — 31. EMMERLING: Butylalkoholische Gärung. (Ber. Chem. Ges. 30. 451. 1897.) — 32. HAEHN und KINTTOF: Über den chemischen Mechanismus bei der Fettbildung in der lebenden Zelle. (Ber. Chem. Ges. 56. 1923.) — 33. LINDNER: Zeitschr. für technische Biologie. 7—9. — 34. CURTIUS und FRANZEN: Über die chemischen Bestandteile grüner Pflanzen. Über den Blätteraldehyd. (Ann. der Chemie. 396. 1912.) — 35. FRANZEN: Über die chemischen Bestandteile grüner Pflanzen. Über die flüchtigen Bestandteile der Eichenblätter. (Zeitschr. für Physiol. Chemie. 112. 301. 1921.) — 36. HAEHN und KINTTOF: Über die biochemische Fettbildung aus Zucker. (Wochenschr. für Brauerei. 42. 1925.) — 37. BENECKE-JOST: Pflanzenphysiologie I. 4. Auflage. 1924. — 38. PRITZEL, Acetaldehyd als Zwischenprodukt bei der Keimung fetthaltiger Samen. (Biochem. Zeitschr. 169. Band, Heft 4/6.)

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Botanisches Archiv. Zeitschrift für die gesamte Botanik](#)

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: [26](#)

Autor(en)/Author(s): Bürkle Bernhard

Artikel/Article: [Physiologische Untersuchungen über Umwandlungen des Öles im reifenden Sonnenblumensamen 385-436](#)