

KURZE MITTEILUNGEN

*Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen*

Die chemische Zusammensetzung der Samenschale von Johannisbrotkernen*

Die einwandfreie und rationelle Entfernung der zähen Samenschale ist einer der wichtigsten Prozesse bei der technischen Gewinnung des Galaktomannans Carubin aus den Johannisbrotkernen, welche aus den Früchten des am Mittelmeer heimischen Johannisbrotbaumes (*Ceratonia siliqua* LINN.) stammen. Während die Konstitution^{1,2} und die Eigenschaften^{3,4} des im Endosperm

enthaltenen Carubins seit längerer Zeit bekannt sind, wissen wir über die chemische Zusammensetzung der Samenschale bisher nur sehr wenig. Obwohl die Samenschale bei der technischen Gewinnung von Carubin als Abfallprodukt anfällt, dürfte eine genaue Kenntnis ihrer Zusammensetzung doch von erheblichem Interesse sein.

Vorerst wurde eine Stoffgruppenanalyse der vorsichtig entfernten und feingemahlten Schalen durchgeführt. Qualitative Vorproben zeigten die Anwesenheit von Gerbstoffen, Proteinen, Lignin, Cellulose und wachsartigen Substanzen an. Nach der Hydrolyse mit 1-n H₂SO₄ konnten papierchromatographisch neben Glucose

* Eingang 17. Juli 1962.

¹ F. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 3249.

² E. L. HIRST und J. K. N. JONES, *J. Chem. Soc.* 1948, 1278.

³ H. DEUEL und H. NEUKOM, *Adv. Chem. Ser.* 11 (1954) 51.

⁴ H. DEUEL, J. SOLMS und H. NEUKOM, *Chimia* 8 (1954) 64.

auch Xylose, Arabinose und eine Uronsäure nachgewiesen werden. In den extrahierten Schalen wurde die Holocellulose nach Behandlung mit Natriumchlorit (NaClO_2) und das Lignin nach Behandlung mit 72prozentiger H_2SO_4 nach früher beschriebenen Methoden quantitativ bestimmt⁵. Die N-Bestimmung nach KJELDAHL erfolgte ebenfalls an extrahiertem Material. Die Werte für Extraktstoffe, Holocellulose und Lignin wurden auf Asche korrigiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Stoffgruppenzusammensetzung der Samenschale von Johanniskernkernen

Zusammensetzung in %	
Heißwasserextrakt	28,4
Alkohol-Äther-Extrakt	14,6
Protein ($\text{N} \times 6,25$)	4,2
Holocellulose	37,9
Schwefelsäurelignin	10,8
Asche (Total)	3,6
Summe der Komponenten	99,5

Die quantitative Bestimmung der Gerbstoffe in den Schalen erfolgte nach der Hautpulvermethode von GRASSMANN *et al.*⁶ Im Durchschnitt von fünf Bestimmungen wurde in den Schalen ein Gerbstoffgehalt von 11,3% ermittelt. Die kolorimetrische Bestimmung der Gerbstoffe mit Folin-Denis-Reagenz⁷ ergab einen Wert von nur 3,4%. Wahrscheinlich wurden in der Hautpulversäule außer Gerbstoffen noch eine Reihe anderer Verbindungen zurückgehalten. Auf Grund verschiedener qualitativer Tests⁸ (rote Ausflockung beim Erhitzen mit Formaldehyd-HCl, Fällung mit Bleiacetat-Essigsäure, keine Fällung mit Bromwasser) darf man diese Gerbstoffe in die Klasse der Gallotannine einreihen.

Die Hydrolyse der Holocellulose mit 1-n H_2SO_4 ergab die gleichen Zuckerbausteine wie die Hydrolyse der gesamten Schalen. Die papierchromatographisch aufgetrennten Zucker der Holocellulose wurden eluiert und mit Na-Metaperjodat⁹ quantitativ bestimmt. Der Uronsäuregehalt wurde durch Decarboxylierung der Holocellulose mit 12prozentiger HCl bestimmt¹⁰ (siehe Tabelle 2). Die Uronsäure konnte auf Grund ihres R_f -Wertes noch nicht eindeutig identifiziert werden, doch scheint es sich um Galakturonsäure zu handeln. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß auch

im Hydrolysat von Guarschalen außer der in der Literatur¹¹ bereits erwähnten Glucose zusätzlich Xylose und Arabinose nachgewiesen werden konnten.

Tabelle 2: Zuckerkomponenten der Holocellulose aus der Samenschale von Johanniskernkernen

Zuckerkomponenten (Anhydride)	Gewichtsprozent
Xylose	10,7
Arabinose	10,4
Glucose	48,5
Uronsäure	27,5
Summen der Komponenten	97,1

Um sicher zu sein, daß es sich bei dem nach der Schwefelsäurebehandlung erhaltenen Rückstand tatsächlich um Lignin handelt, wurden neben Schwefelsäurelignin noch Cuproxamlignin¹² und Thioglykolsäurelignin^{5, 13} isoliert. Die Ausbeute für das Cuproxamlignin betrug 8,5%, für das Thioglykolsäurelignin (alkohollösliche und laugenlösliche Fraktion) 10,2%. Aus der Tabelle 3 kann man entnehmen, daß der Methoxylgehalt beider Lignine, ähnlich wie bei Lignin aus Sphagnum-Arten¹⁴, sehr tief liegt. Der höhere N-Gehalt im Cuproxamlignin dürfte vermutlich auf die Behandlung mit Kupferoxydammoniak zurückzuführen sein.

Tabelle 3: Elementarzusammensetzung des Schwefelsäurelignins und des Cuproxamlignins (Prozente bezogen auf asche-freie Substanz)

	H_2SO_4 -Lignin	Cuproxamlignin
C %	58,00	57,45
H %	5,48	5,12
O %	31,58	30,65
N %	3,90	6,78
S %	1,04	—
OCH_3 %	1,41	1,32

Die IR-Spektren vom Schwefelsäurelignin und vom Cuproxamlignin zeigten weitgehende Übereinstimmung und ließen die für Lignin typischen Banden¹⁵ (3401, 2925, 1613, 1522, 1445, 1383 cm^{-1}) deutlich erkennen. Beim Thioglykolsäurelignin (laugenlösliche Fraktion) fehlten die Banden bei 1522 und 1445 cm^{-1} ; dafür traten einige zusätzliche Banden bei 1403, 1140, 1099, 1020, 965, 860 und 770 cm^{-1} auf, die bei den beiden andern Ligninen zum Teil nur sehr schwach angedeutet waren.

⁵ U.SCHOBINGER, Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich 1958.

⁶ W. GRASSMANN, O. ENDISCH und W. KUNTURA, *Leder* 2 (1951) 202.

⁷ Association of Official Agricultural Chemists: *Official Methods of Analysis*, 8. Auflage, Washington 1955, S. 144.

⁸ K. PAECH und M. V. TRACEY, *Moderne Methoden der Pflanzenanalyse*, Band III, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955, S. 517.

⁹ F. CRAMER, *Papierchromatographie*, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1958, S. 126.

¹⁰ P. DUBACH, Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich 1958.

¹¹ R. L. WHISTLER, *Industrial Gums*, Academic Press, New York 1959, S. 322.

¹² K. FREUDENBERG und G. DIETRICH, *Liebigs Ann. Chem.* 563 (1949) 146.

¹³ B. HOLMBERG, *Ing. Vetensk. Akad. Handl. No 131* (1934) 5.

¹⁴ B. LINDBERG und O. THEANDER, *Acta Chem. Scand.* 6 (1952) 311.

¹⁵ W. FLAIG, U. SCHOBINGER und H. DEUEL, *Chem. Ber.* 92 (1959) 1973.

Experimentelles

Gewinnung der Schalen: Johannisbrotkerne sizilianischer Provenienz wurden in kaltem Wasser quellen gelassen, im Tiefkühlschrank eingefroren und nach Auftauen von den Schalen befreit. Die luftgetrockneten Schalen wurden anschließend grob gemahlen.

Bestimmung der Extraktstoffe: Die gemahlene Schalen wurden im Becherglas mit dest. Wasser, das mit HCl auf pH 3 angesäuert worden war, bei 90°C erhitzt. Innerhalb einer Stunde wurde das Wasser durch Dekantieren 3 mal neu ersetzt. Dann wurde das Schalenmehl im Ofen bei 75°C getrocknet und fein gemahlen. Anschließend wurde das Schalenmehl im Soxhlet mit Äthanol : Äther : HCl conc. (50 : 50 : 1) während 12 Stunden extrahiert.

Aschebestimmung: Glühen im Muffelofen bei 600°C bis zur Gewichtskonstanz.

Hydrolyse: 100 mg Schalen bzw. Holocellulose wurden mit 2 ml 1-n H₂SO₄ während 20 Stunden in einer zugeschmolzenen Glasampulle bei 110°C im Ölbad erhitzt. Das Hydrolysat wurde vorsichtig mit BaCO₃ neutralisiert und nach Abtrennen des gebildeten BaSO₄ mit Dowex-50 in der H-Form geschüttelt. Nach Abtrennen des Austauscherharzes wurde das Hydrolysat mit Äthanol auf Volumen (25 ml) gebracht. Das nach der Hydrolyse der Holocellulose zurückbleibende unlösliche Material wurde 2 Stunden in 72prozentiger H₂SO₄ digeriert, anschließend auf 5% verdünnt und erneut hydrolysiert. Papierchromatographisch konnte in diesem Hydrolysat nur noch Glucose nachgewiesen werden, die nach LUFF-SCHOORL bestimmt wurde.

Papierchromatographische Auftrennung: Die Hydrolysate wurden auf Whatman-Papier Nr. 1 im Durchlauf chromato-

graphiert. Als Lösungsmittel wurden Butanol-Äthanol-Wasser (50 : 10 : 40) und für Uronsäuren Butanol-Eisessig-Wasser (4 : 1 : 1) und Butanol-Äthanol-Wasser-Ammoniak (45 : 5 : 49 : 1) verwendet. Die zur Ermittlung der einzelnen Zuckerkomponenten mit chromatographierten Vergleichszuckerlösungen wurden in Konzentration von 40 µg pro Zucker aufgetragen. Als Entwickler wurde Anilinphtalat verwendet. Zur quantitativen Bestimmung der Zucker wurden die ausgeschnittenen Papierstreifen mit den entsprechenden Zuckern in einer Extraktionsapparatur mit 5 ml H₂O während 30 Minuten eluiert.

Aufnahme der IR-Spektren: Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Modell 13 (Prisma NaCl) aufgenommen. 1 mg Lignin wurde mit 400 mg KBr vermischt, fein gemahlen und zu Tabletten gepreßt.

Decarboxylierung der Holocellulose: Die Holocellulose wurde in 12prozentiger HCl 4 ½ Stunden bei 140°C Ölbadtemperatur in der von DUBACH¹⁰ beschriebenen Apparatur decarboxyliert. Das dabei abgespaltene CO₂ fing man in 0,02-n Ba(OH)₂ auf und titrierte das überschüssige Ba(OH)₂ mit 0,1-n HCl gegen Phenolphthalein zurück.

Elementaranalysen: A. BERNHARDT, Mikroanalytisches Laboratorium im Max-Planck-Institut, Mülheim (Ruhr).

Fräulein I. MEYER sei für ihre Mitarbeit bestens gedankt.

U. SCHOBINGER *

Laboratorium der Unipektin AG, Eschenz

* Adresse des Verfassers: Chamerstraße 9, Zug.