

extrahiert und die ätherische Lösung mit 10-proz. Bicarbonat-Lösung (A) tüchtig geschüttelt.

Atranorin: Beim Einengen der Äther-Lösung schieden sich farblose, glänzende, derbe Prismen vom Schmp. 196° ab. Ausbeute 0.3 g. Die alkohol. Lösung färbte sich mit Eisenchlorid weinrot. Alkalilauge löste mit intensiv gelber Farbe; beim Kochen unter Zusatz eines Tropfens Chloroform wurde die Lösung rot und fluorescierte grünlich. Eine Mischprobe mit reinem Atranorin zeigte keine Schmelzpunkts-Depression.

Lecanorolsäure: Die Bicarbonat-Lösung (A) wurde angesäuert, ausgeäthert und die ätherische Lösung verdampft. Der Rückstand bildete nach dem Umlösen aus Alkohol seidenglänzende, farblose Blättchen vom Schmp. $90-95^{\circ}$. Ausbeute 0.2 g. Die Substanz war in Äther, Alkohol, Aceton und Benzol leicht, in Petroläther schwer löslich. Die alkohol. Lösung färbte sich mit Eisenchlorid violett, mit Chlorkalk nicht. Die farblosen Lösungen in Bicarbonat und Alkalilauge schäumten stark beim Schütteln. Die aus Benzol und Petroläther umkrystallisierten, wasser-freien Krystalle schmolzen bei $124-125^{\circ}$, und eine Mischprobe mit wasser-freier α -Collatolsäure zeigte keine Schmelzpunkts-Depression. Durch 3-stdg. Kochen einer Probe (0.08 g) mit Ameisensäure im Glycerin-Bade wurden bei 142° schmelzende, farblose Nadeln erhalten, die alle Eigenschaften des Collatolons zeigten. Beim Methylieren mittels Diazo-methans wurde das Produkt (Schmp. 142°) in farblose Prismen verwandelt, die bei 185° schmolzen und sich als identisch mit Dimethyläther-collatolon erwiesen.

37. L. Zechmeister und P. Tuzson: Über den Farbstoff der Sonnenblume (II. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Pécs, Ungarn¹⁾]

(Eingegangen am 28. Dezember 1933.)

Vor 3 Jahren, als die Untersuchungen der sauerstoff-haltigen Blüten-Carotinoide gerade begonnen hatten, berichteten wir über die Isolierung eines wohlkrystallisierten Xanthophylls $C_{40}H_{56}O_2$ aus den Blütenblättern der Sonnenblume (*Helianthus annuus*)²⁾ und hoben die auffallende Ähnlichkeit des Farbstoffes mit dem Eidotter-Lutein-Präparat von R. Willstätter und H. H. Escher³⁾ hervor. Bei der raschen Entwicklung auf diesem Gebiete ist es aus verschiedenen Gründen notwendig geworden, das Studium des Sonnenblumen-Pigments fortzusetzen. Einmal haben R. Kuhn, A. Winterstein und E. Lederer⁴⁾ gezeigt, daß das seinerzeit als Vergleichs-Objekt verfügbare Eier-Lutein nicht einheitlich ist, sondern aus zwei Isomeren besteht, von denen das Zea-xanthin⁵⁾ einen wesentlichen Anteil ausmacht; für die andere Komponente wurde der Name Lutein beibehalten. Ferner hatten wir schon während der früheren Versuchsreihe die Überzeugung gewonnen, daß außer der isolierten Xanthophyll-Art noch Nebenfarbstoffe in der *Helianthus*-Blüte vorkommen.

¹⁾ Vorgelegt der Ungar. Akad. d. Wissenschaft. (III. Kl.) am 11. Dezember 1933.

²⁾ B. **63**, 3203 [1930].

³⁾ Ztschr. physiol. Chem. **76**, 214 [1912].

⁴⁾ Ztschr. physiol. Chem. **197**, 141 [1931].

⁵⁾ P. Karrer, H. Salomon u. H. Wehrli, Helv. chim. Acta **12**, 790 [1929].

Die neuen Versuche haben die bisherigen Angaben betr. Hauptfarbstoff bestätigt, mit Ausnahme der früher irrtümlich angegebenen spez. Drehung, welche jetzt mit dem Drehvermögen des neudefinierten Luteins $C_{40}H_{56}O_2$ der genannten Forscher übereinstimmt (Näheres im Versuchs-Teil). Zur Abscheidung der anderen Pigment-Anteile benützten wir die chromatographische Adsorptions-Analyse nach M. Tswett⁶⁾. Neben einigen Polyenen, die nur in belanglosen Mengen zugegen sind und unter denen vielleicht auch Viola-xanthin vorkommt, findet man in der Sonnenblume relativ viel Taraxanthin⁷⁾, $C_{40}H_{56}O_4$, dessen Isolierung in diesem Falle besonders glatt gelingt. Man braucht das Gemisch der Xanthophylle nicht zuerst abzuscheiden⁷⁾, vielmehr krystallisiert nahezu reines Taraxanthin ohne weiteres aus, wenn die entsprechende, chromatographisch erhaltene Zone des verseiften Roh-extraktes eluiert, in Äther übergeführt und verdampft wird.

Bei der Durchmusterung der noch wenig umfangreichen, neuen Literatur über polyen-führende Blüten fällt das spärliche Vorkommen des sonst so weit verbreiteten Carotins, $C_{40}H_{56}$, auf. Der Umstand, daß die gelben Blütenblätter (soweit sie der hier besprochenen Pigment-Klasse angehören) meist sauerstoff-haltiges Polyen enthalten, mag seine pflanzen-physiologischen Gründe haben. In der Sonnenblume schätzen wir den Carotin-Gehalt auf kaum 1 % des verseiften Gesamt-pigments. (Optische Schwerpunkte in CS_2 513 und 480 $\mu\mu$, also zwischen α - und β -Carotin liegend.) Das Verhalten dieser Fraktion bei der Adsorptions-Analyse und Entmischung deutet auf die Anwesenheit von etwas Krypto-xanthin, $C_{40}H_{56}O^8)$, dessen Menge aber in den von uns verarbeiteten Drogen nur einen Bruchteil der an und für sich geringfügigen Carotin-Fraktion ausmachen könnte, so daß wir darüber noch nichts Endgültiges aussagen möchten.

Beschreibung der Versuche.

I. Darstellung des Sonnenblumen-Xanthophylls (Lutein), ohne Anwendung der Chromatographie.

Die frisch gepflückten Blütenblätter wurden nicht (wie früher) in Spirit eingelegt, sondern bei 40° getrocknet, vermahlen, sodann statt mit Benzol, mit Petroläther perkoliert und nach der Überführung in Äther 48 Stdn. mit konz. methylalkohol. Kali verseift. Nun wurde der Extrakt ausgewaschen, getrocknet, abgedampft und der alsbald erstarrte Rückstand mit 70-proz. Spirit gekocht. Nach 2-maligem Umkrystallisieren des Restes aus Methanol ließen sich glänzende Blättchen isolieren, die aber (wie auch der ätherische Roh-auszug) noch die blaue Färbung mit konz. Salzsäure gaben und um etwa 1 % zu tiefe C-Werte lieferten. Erst die Wiederholung der Umscheidungen führt zu einem guten Präparat (Schmp. 193°, korr; Berl-Block).

0.1432 g Subst.: 0.4422 g CO_2 , 0.1269 g H_2O .

$C_{40}H_{56}O_2$. Ber. C 84.45, H 9.93. Gef. C 84.22, H 9.92.

⁶⁾ Die Chromophylle in der Pflanzen- und Tierwelt, Warschau (1910) [russ.]; vergl. die Zusammenfassung von A. Winterstein in G. Kleins Handb. d. Pflanzen-Analyse [Wien, J. Springer], Bd. IV, S. 1403 [1933].

⁷⁾ R. Kuhn u. E. Lederer, Ztschr. physiol. Chem. **200**, 108 [1931], **213**, 188 [1933]; P. Karrer u. R. Morf, Helv. chim. Acta **15**, 863 [1932].

⁸⁾ R. Kuhn u. Ch. Grundmann, B. **66**, 1746 [1933].

Die spez. Drehung beträgt fast das Doppelte unserer früheren Angabe, nämlich:

$$[\alpha]_D^{20} = + (100 \times 0.380) : (2 \times 0.139) = +136^{\circ} \text{ (in Essigester).}$$

Hr. R. Kuhn (Heidelberg) hatte die Freundlichkeit, diese, bei der C-Linie ausgeführte Messung im Cadmium-Licht zu wiederholen:

$$[\alpha]_{Cd} = (100 \times 0.80^{\circ}) : (2 \times 0.275) = +145^{\circ} \text{ (in Essigester).}$$

Spektrum in Schwefelkohlenstoff (Schichtdicke 10 mm, 5 mg Stbst. in 1 l):

$$\text{I. } 517.5 - 500.5 \mu\mu, \text{ II. } 484.5 - 469 \mu\mu.$$

Ein Kontrollversuch von R. Kuhn ergab die optischen Schwerpunkte (CS_2): 508 und 475 $\mu\mu$. Alle diese Daten stimmen befriedigend überein, wenn die Verschiedenheit der Apparatur in Betracht gezogen wird.

II. Chromatographische Verarbeitung des Sonnenblumen-Pigments.

Die Blüten wurden nicht in Sprit eingelegt, sondern bei 40° an der Luft getrocknet, vermahlen, während der Nacht unter Äther aufbewahrt, abgesaugt und nachgewaschen (in der Droge bleibt etwas alkali-löslicher Farbstoff zurück). Der Extrakt wurde 2 Tage mit konz. methylalkohol. Lauge verseift (25°), die Seife größtenteils ausgewaschen und die alkalische Hydrolyse noch 24 Stdn. fortgesetzt. Dann haben wir die alkali-frei gewaschene Farbstoff-Lösung getrocknet, abgedampft, die tiefrote, harzartig erstarrte Masse 2 Tage im Vakuum stehen gelassen und in soviel Schwefelkohlenstoff aufgenommen, daß der Pigment-Gehalt etwa 1 mg pro ccm betrug.

Als Adsorbens diente ein Gemisch von Calcium carbonic. pur. (Merck) und von dem in den Apotheken erhältlichen Calc. carbon. laevissimum. In einer Säule (14 × 5 ccm) lassen sich bis zu 35 mg Sonnenblumen-Pigment verarbeiten. Das durch Aufgießen von CS_2 noch auseinandergezogene Chromatogramm hatte z. B. die folgende Gestalt (Zonen von oben nach unten, Schichtdicken der einzelnen Scheiben in mm):

a) 30 mm: bräunlichgelb, unten heller; b) 1 mm: dunkelbrauner Strich (später weiter aufgeteilt); c) 40—50 mm: sehr schwach hellgelb, in der Mitte etwas dunkler; d) 5 mm: orange gelb; e) 5 mm: farblos; f) 6—8 mm: dunkel-orangefarbig; g) 10 mm: farblos; h) 1 mm: rötlich; g) durch die Säule lief eine schwach-rosa gefärbte Lösung.

Jede Zone wurde (getrennt) mit Alkohol eluiert (die Adsorptions-Säulen lassen sich paarweise verarbeiten), verdampft und der Rückstand zur spektroskopischen Messung in CS_2 , zwecks Untersuchung der Salzsäure-Probe, sowie zur Ausführung der Entmischung in Äther aufgenommen.

Die optischen Schwerpunkte lagen in Schwefelkohlenstoff, am Gitterspektroskop mit Kupferoxyd-Animoniak-Filter gemessen, bei $\mu\mu$:

a) 496, 467, b) 502, 471, c) 497, 465, d) 500, 468, e) 506, 473, f) 510, 478, g) 512, 480.

a)–d) geben mehr oder weniger ausgeprägte Färbungen mit Salzsäure. Bei der Entmischung wandern nur die sehr farbschwachen Komponenten f) und g) in die Oberschicht. Wir halten a)–b) für die Zonen der Autoxydationsprodukte, c) könnte auch, nach seinem Verhalten gegen HCl, etwas Viola-xanthin führen, d) wurde auf Taraxanthin, e) auf Lutein verarbeitet, während in f) und g) der sehr geringe Kohlenwasserstoff-Anteil des Sonnenblumen-Pigments vorliegt.

Isolierung des Luteins (Xanthophyll): Hierzu dienten die entsprechenden Zonen e) aus 18 Einzelversuchen, die insgesamt 600 mg Farbstoff enthielten. Der Lutein-Anteil war außerordentlich rein: es genügt,

denselben mit Alkohol aus dem Carbonat zu eluieren, den Farbstoff in Äther überzuführen und die getrocknete Lösung abzdampfen, wobei schöne Krystalle zurückbleiben. Das Präparat ist frei von farblosen Begleitern; es löst sich in heißem Methanol nur schwierig und scheidet schon in der Wärme Krystalle ab. Hierbei beobachtet man das Auftreten der ocker-gelben Modifikation, die sich beim Erkalten bald in die metallisch glänzenden Blättchen verwandelt. Die letzteren wurden nochmals aus Holzgeist krystallisiert, sodann aus Chloroform + Petroläther umgefällt. Ausbeute an analysen-reiner Substanz: 70 mg; Schmp. 193° (Berl-Block, kurzes Thermometer).

Optische Schwerpunkte in Schwefelkohlenstoff: 508, 475, 444 μ .

3.816 mg Stbst.: 11.823 mg CO₂, 3.442 mg H₂O.

C₄₀H₅₆O₂. Ber. C 84.45, H 9.92. Gef. C 84.50, H 10.09.

$[\alpha]_D^{20} = + (100 \times 0.54^0) : (2 \times 0.167) = +162^0$ (in Chloroform).

Isolierung des Taraxanthins: Die Zone des Taraxanthins (d) wurde, wie bei der Gewinnung des Luteins behandelt; der schön krystallisierte Abdampfrückstand (501, 472 μ in CS₂) des Äthers enthielt noch ganz wenig Xanthophyll, nebst geringfügigen farblosen Verunreinigungen, auch war die HCl-Reaktion noch sehr schwach positiv. Wir haben deshalb die Adsorption (nach Überführung in Schwefelkohlenstoff) wiederholt und eine dünne, orangegelbe Schicht dabei verworfen. Das eluierte und in Äther übergeführte Taraxanthin krystallisierte beim Verdampfen aus; es war noch nicht völlig frei von Farblosem, was aber durch 2-maliges Umkrystallisieren aus heißem Methanol leicht erreicht wird. Ausbeute (analysen-rein): 9 mg. Metallisch glänzende Blättchen; das vollkommen einheitliche mikroskopische Bild zeigt bräunlich-gelbe, dünne Prismen bzw. scharf abgeschnittene Tafeln. An Kreuzungsstellen sieht man eine dunkler bräunlichgelbe, aber keine rote Nuance. Schmp. 184° (Berl-Block, kurzes Thermometer).

Optische Schwerpunkte in Schwefelkohlenstoff: 501, 469 und 441 μ .

3.755 mg Stbst.: 11.047 mg CO₂, 3.207 mg H₂O.

C₄₀H₅₆O₄. Ber. C 79.94, H 9.40. Gef. C 80.23, H 9.56.

Man kann übrigens die Sonnenblume rascher auf Taraxanthin verarbeiten, wenn auf eine gute Ausbeute verzichtet wird: 5 kg trockne Droge wurde tagelang unter Äther aufbewahrt, der Auszug verseift und die nach Wasser-Zusatz erhaltene Oberschicht mit 80-proz. Äthanol erschöpft. Mit der auf 1.5 l eingengten Äther-Lösung wiederholten wir kurz die Verseifung und extrahierten den in Äther übergeführten Farbstoff mit 90-proz. Methylalkohol. Die vereinigten Unterschichten wurden mit Wasser und Äther geschüttelt, die obere Phase eingedampft und ihr Rest mit heißem, etwa 60-proz. Holzgeist aufgenommen. Beim längeren Stehen im Eisschrank schied die Lösung ein glitzerndes Xanthophyll-Gemisch ab (1.5 g), das mit heißem Methanol vom Farblosen befreit und aus Äther + Methanol umkrystallisiert wurde (1.1 g). Das Chromatogramm ergibt, wie erwartet, im wesentlichen 2 Farbringe: unten eine Lutein-Schicht (507.5, 475 μ , in CS₂), darüber eine dünnere, gelbe Zone (500, 469 μ , in CS₂), aus dessen Eluat sich unmittelbar krystallisiertes Taraxanthin gewinnen läßt.