

186. Über Carotinoide aus Blüten des Besenginsters (*Sarothamnus scoparius*). Chrysanthemaxanthin

von P. Karrer und E. Jucker.

(5. IX. 44.)

Blüten von Ginsterarten sind schon wiederholt auf das Vorkommen von Carotinoiden geprüft worden. 1888 wies *Courchet*¹⁾ qualitativ nach, dass die Blüten von *Genista racemosa* und *Genista tinctoria* solche Farbstoffe enthalten. *Schön* und *Mesquita*²⁾ untersuchten die Blüten von *Genista tridentata* und isolierten daraus α -Carotin, β -Carotin und Xanthophyll. Und *Schön*³⁾ berichtet, dass die Blüten von Stechginsterarten, und zwar von *Ulex europaeus* und *Ulex galli* α -, β -Carotin, Violaxanthin, Taraxanthin und vielleicht Flavoxanthin enthalten.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Carotinoidfarbstoffen aus Blüten des Besenginsters, die aus dem Kanton Tessin stammten. Zur Extraktion gelangten 6 kg getrocknetes Blütenpulver. An epiphasischen Farbstoffen wurden α - und β -Carotin nachgewiesen. Auch der hypophasische Pigmentanteil war ein Gemisch. Es bestand aus Xanthophyll $C_{40}H_{56}O_2$ und einem Farbstoff, den wir erst kürzlich⁴⁾ in einer Chrysanthemen-Blüte entdeckt hatten, dem Chrysanthemaxanthin. In den Ginsterblüten war es viel reichlicher vorhanden als in jenen der Chrysanthemen, so dass wir diese Verbindung nun etwas genauer untersuchen konnten. (In Ginsterblüten, die aus einer andern Gegend stammten, wurde ausserdem Flavoxanthin gefunden.)

Chrysanthemaxanthin wird etwas stärker als Xanthophyll in der Absorptionssäule zurückgehalten, doch sind die Unterschiede nicht sehr gross, was eine mehrmalige chromatographische Trennung erforderlich macht. Mischungen der beiden Pigmente besaßen in Schwefelkohlenstoff Absorptionsmaxima bei 500 und 470 m μ und hätten daher das Vorliegen von Taraxanthin vortäuschen können. Wir vermuten, dass sich die Angaben von *Schön*³⁾, aus Ginsterblüten Taraxanthin isoliert zu haben, vielleicht auf solche Mischungen beziehen; Analysen werden keine angegeben. Auch bei der Untersuchung der Carotinoide der Chrysanthemenblüten hatten wir seiner Zeit⁵⁾ im

¹⁾ Ann. Sci. nat. bot. [VII], 7, 263 (1888). — Dasselbe erwähnt *Tammes*, Flora Jena 87, 205 (1900).

²⁾ Biochem. J. 30, 1966 (1936).

³⁾ Biochem. J. 30, 1960 (1936).

⁴⁾ P. Karrer und E. Jucker, Helv. 26, 626 (1943).

⁵⁾ P. Karrer und E. Jucker, Helv. 26, 626 (1943).

Chromatogramm eine unter dem Chrysanthemaxanthin liegende, kleine Zone beobachtet, welche die Absorptionsmaxima des Taraxanthins aufwies und in der wir daher diesen Farbstoff vermuteten. Auf Grund unserer neuen Erfahrungen bezweifeln wir, dass diese Auffassung richtig war; wir glauben, dass auch jene Farbstoffschicht mit den Absorptionsbanden des Taraxanthins in Wirklichkeit noch eine Mischung von Chrysanthemaxanthin und Xanthophyll darstellte.

Nachdem es in diesem Laboratorium¹⁾ auch nie gelungen ist, aus Löwenzahnblüten, in denen Taraxanthin entdeckt worden sein soll²⁾, dieses zu isolieren, scheint uns die Frage nach der Einheitlichkeit, bzw. Existenz dieses Farbstoffs erneut zur Diskussion zu stehen. Es wird nachzuprüfen sein, ob sich die wenigen anderen, in der Literatur verzeichneten Vorkommen von Taraxanthin bestätigen lassen (im Springkraut, *Impatiens noli me tangere*³⁾, in *Ranunculus acer*⁴⁾, in *Helianthus annuus*⁵⁾, *Leontodon autumnalis*⁶⁾, in *Tussilago farfara*⁷⁾).

Chrysanthemaxanthin krystallisiert in goldgelben Blättchen und schmilzt bei 184—185° (unkorrigiert, im evakuierten Röhrchen). Bei der Einwirkung konz. wässriger Salzsäure auf die Ätherlösung des Farbstoffs tritt keine Blaufärbung ein. Die Zusammensetzung des Chrysanthemaxanthins scheint $C_{40}H_{56}O_3$ zu sein; die Kohlenstoffbestimmungen lieferten allerdings bisweilen etwas zu tief liegende Werte. Der gegenüber Xanthophyll höhere Sauerstoffgehalt steht mit der Tatsache, dass Chrysanthemaxanthin im Chromatogramm über dem Xanthophyll liegt, in Übereinstimmung.

Die Mikrohydrierung führte zur Aufnahme von 11 Mol Wasserstoff. Chrysanthemaxanthin besitzt somit 11 Kohlenstoffdoppelbindungen, von denen nach der Lage der Absorptionsbanden (in Schwefelkohlenstoff Maxima bei 480 und 450 m μ) mehrere (2—3) nicht in Konjugation stehen dürften. Methoxyl- und Carbonylgruppen liessen sich in dem Pigment nicht nachweisen, wohl aber drei Hydroxylgruppen mit der Methode von *Zerewitinoff*.

Wir versuchten, zwecks Bestimmung der Zahl der im Chrysanthemaxanthin vorhandenen, veresterbaren OH-Gruppen einen p-Nitrobenzoesäure-ester darzustellen. Mangels Material wurde die Verbindung bisher nicht in ganz reinem Zustand erhalten. Die Analyse macht es indessen sehr wahrscheinlich, dass ein Di-ester entstanden war.

¹⁾ P. Karrer und J. Futschmann, *Helv.* **25**, 1144 (1942).

²⁾ R. Kuhn und Lederer, *Z. physiol. Ch.* **200**, 108 (1931).

³⁾ R. Kuhn und Lederer, *Z. physiol. Ch.* **213**, 188 (1932).

⁴⁾ R. Kuhn und Brockmann, *Z. physiol. Ch.* **213**, 192 (1932).

⁵⁾ Zechmeister und Tuzson, *B.* **67**, 170 (1934).

⁶⁾ R. Kuhn und Lederer, *Z. physiol. Ch.* **213**, 188 (1932).

⁷⁾ P. Karrer und R. Morf, *Helv.* **15**, 863 (1932).

Experimenteller Teil.

Zur Extraktion gelangen 6 kg getrocknete und fein gemahlene Ginsterblüten. Sie wurden mit Petroläther erschöpfend ausgezogen, das Lösungsmittel abdestilliert und der ölige Rückstand mehrmals mit Alkohol ausgekocht, wobei eine grosse Menge farbloser Bestandteile in Lösung ging. Es ist vorteilhaft, die Begleitstoffe schon vor der Verseifung der Polyenester grösstenteils abzutrennen. Nach dieser Behandlung gelingt es dann mühelos, die Carotinoide nach der Verseifung in krystallisierter Form zu erhalten. Nach den Auskochungen mit Alkohol blieb eine geringe Menge dunkelrotes Harz zurück, das die Phytocanthinester enthielt und wie üblich mit alkoholischer Kalilauge verseift wurde. Hierauf arbeitete man in üblicher Weise das Verseifungsprodukt auf, trennte die Carotinoide durch Verteilung zwischen Petroläther-Methanol in hypophasische und epiphasische Pigmente und chromatographierte die hypophasischen Farbstoffe aus Benzollösung an einer Säule von Aluminiumoxyd, wobei das Chromatogramm zuerst mittels Benzol, hierauf mit einer Mischung von Benzol und Äther (1:1) entwickelt wurde. Nach der Elution der Farbstoffschicht erhielten wir 1,27 g Krystalle des Carotinoidgemisches (aus Methanol krystallisiert).

Trennung des Carotinoidgemisches.

Der krystallisierte, rohe Farbstoff wurde an Zinkcarbonat chromatographiert und das Chromatogramm mit Benzol entwickelt:

1. (oberste) Zone	orange	Absorpt. Max. in CS ₂	479	449 mμ
2.	hellorange	„ „ „ „	480	mμ
3.	orange	„ „ „ „	500	470 mμ
4.	orange	„ „ „ „	502	471 mμ
5.	rot	„ „ „ „	509	479 mμ
6.	karmin	„ „ „ „	509	479 mμ

Die Schichten 5 und 6 enthielten Xanthophyll. Der Farbstoff wurde nach der üblichen Aufarbeitung gut krystallisiert erhalten und als Xanthophyll identifiziert.

2. Chromatogramm.

Die Farbstoffe aus den Zonen 1 und 2 haben wir nach der Elution vereinigt und nochmals an Zinkcarbonat chromatographiert:

1a (oberste) Zone	(3 cm)	Absorpt. Max. in CS ₂	480	450 mμ
2a	„ (2 cm)	„ „ „ „	480	450 mμ
3a	„ (3 cm)	„ „ „ „	509	479 mμ

Nach der Elution und üblichen Aufarbeitung liessen sich die Farbstoffe aller 3 Schichten krystallisiert isolieren. Derjenige aus Zone 3a war Xanthophyll, die Pigmente aus den Zonen 1a und 2a erwiesen sich identisch (Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt, übrige Eigenschaften); sie waren Chrysanthemaxanthin.

3. Chromatogramm.

Die Farbstoffe aus den Zonen 3 und 4 des ersten Chromatogramms, 400 mg, die dieselben Absorptionsmaxima wie Taraxanthin besaßen, wurden ebenfalls als Mischungen erkannt und daher einem neuen chromatographischen Trennungsv erfahren an Zinkcarbonat unterworfen:

1b (oberste) Zone	(2 cm)	Absorpt. Max. in CS ₂	480	450 mμ
2b	„ (3 cm)	„ „ „ „	501	471 mμ
3b	„ (2 cm)	„ „ „ „	509	479 mμ

Aus Zone 1b wurde nach der Elution Chrysanthemaxanthin, aus Zone 3b Xanthophyll erhalten, während die Mittelschicht 2b wiederum aus dem Gemisch der beiden Farbstoffe bestand, das ähnliche Banden wie Taraxanthin aufwies. Diese Mittelschicht 2b liess sich in einem vierten Chromatogramm erneut in Chrysanthemaxanthin, Xanthophyll und eine kleine, uneinheitliche Mittelschicht zerlegen. Letztere haben wir in einem fünften Chromatogramm nochmals in Chrysanthemaxanthin und Xanthophyll aufgeteilt.

So wurden 120 mg aus Methanol einmal umkrystallisiertes Chrysanthemaxanthin gewonnen, ausserdem ca. 400 mg reines Xanthophyll.

Die Chrysanthemaxanthin-Fraktion haben wir schliesslich nochmals an einer Zink-carbonatsäule chromatographiert; dabei konnte als untere Farbzone eine weitere, allerdings sehr geringe, zur Krystallisation nicht ausreichende Menge Xanthophyll herausfraktioniert werden.

Das so gereinigte Chrysanthemaxanthin besass nach dem Umkrystallisieren aus Methanol die oben erwähnten Eigenschaften.

$C_{40}H_{56}O_3$	Ber. C 82,14	H 9,65%
	Gef. „ 81,91	„ 9,68%
	„ 81,56	„ 10,05% bei 120° getrocknet

Mikrohydrierung:

3,999 mg des Farbstoffs absorbierten in Eisessig und Platin als Katalysator 1,668 cm³ H₂ (0°, 760 mm). — Das entspricht der Aufnahme von 10,9 Mol H₂.

Absorptionsmaxima in CS ₂	480	451 mμ
in C ₂ H ₅ OH	450,5	mμ
in Benzol	452	mμ

p-Nitrobenzoat des Chrysanthemaxanthins: Diese Verbindung wurde durch Einwirkung von 20 mg p-Nitrobenzoylchlorid auf 15 mg in 3 cm³ trockenem Pyridin gelöstem Chrysanthemaxanthin dargestellt. Reaktionszeit 15 Stunden bei Raumtemperatur. Nach dem Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser wurde der Ester ausgeäthert und aus sehr wenig Benzol-Methanol-Mischung umkrystallisiert. Ausbeute 5 mg.

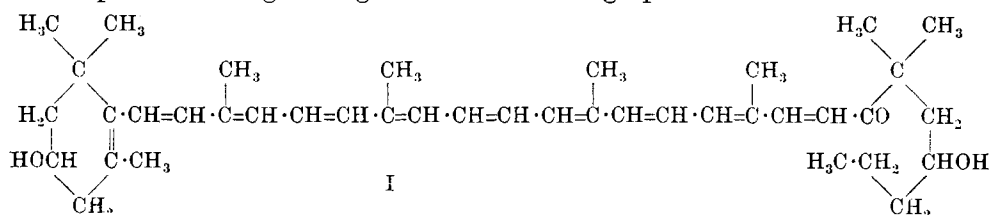
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

187. Partialsynthese eines Carotinoidfarbstoffs mit dem chromophoren System des Capsanthins

von P. Karrer und E. Jucker.

(5. IX. 44.)

Capsanthin besitzt nach *L. Zechmeister*¹⁾ die Konstitution I. Durch Kondensation von β -Apo-2-carotinal²⁾ (II) mit Pinacolin stellten wir das Polyen-keton III her, welches dasselbe chromophore System besitzt, das dem Capsanthin zugeschrieben wird. In der Tat stimmen die beiden Pigmente in ihren Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich vollkommen überein, was für die Richtigkeit der für Capsanthin vorgeschlagenen Formulierung spricht.



¹⁾ *L. Zechmeister, L. v. Cholnoky, A. 516, 30 (1935).*

²⁾ *P. Karrer, U. Solmssen, Helv. 20, 682, 1020 (1937).*