

149. Über die Carotinoide in den Blüten des Besenginsters (*Sarothamnus scoparius*)

von P. Karrer und E. Krause-Voigt.

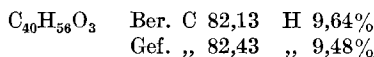
(9. VI. 47.)

Als vor 3 Jahren die Blüten des Besenginsters (*Sarothamnus scoparius*) in unserem Laboratorium auf Carotinoide untersucht wurden¹⁾, konnten wir aus diesen Chrysanthemaxanthin (in Blüten anderer Provenienz auch Flavoxanthin) sowie Xanthophyll isolieren. Daneben wurde in beträchtlicher Menge eine Farbstoff-Fraktion erhalten, welche in Schwefelkohlenstoff die Absorptionsbanden 500 und 470 m μ aufwies und die sich bei erneuter Adsorption an Zinkcarbonat stets in 3 Teile aufspaltete: in eine Zone, die Chrysanthemaxanthin enthielt (oben), eine solche von Xanthophyll (unten) und eine dritte, die wieder die Absorptionsbanden 500 und 470 m μ in CS₂ besass (mittlere Zone).

Zu jener Zeit wussten wir noch nichts von den Carotinoid-epoxyden und ihren Umwandlungsprodukten und konnten das eigenartige Verhalten jener Pigmentfraktion nicht deuten. Heute erschien es uns sehr wahrscheinlich, dass in ihr Xanthophyll-epoxyd vorlag, welches bekanntlich durch Spuren von Säuren in Chrysanthemaxanthin einerseits, Xanthophyll anderseits übergeführt wird²⁾. Zinkcarbonat, welches seinerzeit zur chromatographischen Zerlegung der Farbstoff-Fraktion mit den Absorpt. Max. 500 und 470 m μ diente, enthält bisweilen Spuren von sauer reagierenden Salzen (ZnCl₂?), welche die Umwandlung von Carotinoid-epoxyden auslösen können; darauf haben wir schon früher hingewiesen³⁾.

Zur endgültigen Klärung der Sachlage haben wir die Carotinoide der Blüten aus Besenginster einer nochmaligen Bearbeitung unterworfen.

Das Blütenmaterial stammte dieses Mal aus einer anderen Gegend. Die Aufarbeitung erfolgte in der früher angegebenen Weise. Die frisch gesammelten und schnell getrockneten Blüten enthielten keine nennenswerten Mengen Chrysanthemaxanthin, dagegen Xanthophyll und als Hauptpigment der hypophasischen Farbstoffe jene Verbindung mit den Absorptionsmaxima 500 und 470 m μ in Schwefelkohlenstoff. Diese erwies sich in allen Eigenschaften mit Xanthophyll-epoxyd identisch. Smp. 192°. Durch Chloroform, das Spuren von HCl enthält, wurde sie in Chrysanthemaxanthin und Flavoxanthin umgelagert.



¹⁾ P. Karrer und E. Jucker, Helv. **27**, 1585 (1944).

²⁾ P. Karrer und E. Jucker, Helv. **28**, 300 (1945).

³⁾ P. Karrer, E. Jucker, J. Rutschmann und R. Steinlin, Helv. **28**, 1148 (1945).

Die hypophasischen Carotinoid-pigmente der Ginsterblüten sind somit Xanthophyll-epoxyd, Xanthophyll und bisweilen Chrysanthemaxanthin und Flavoxanthin. Diese stehen alle in genetischem Zusammenhang, und es wird offensichtlich von den äusseren Bedingungen abhängen (Standort, Jahreszeit usw.), in welchem quantitativen Verhältnis sie in den Blüten vorkommen.

Als epiphasische Carotinoidfarbstoffe der Ginsterblüten liessen sich nach der chromatographischen Trennung nachweisen: β -Carotin, α -Carotin und γ -Carotin.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

150. Zur Konstitution des Kryptoxanthin-mono-epoxyds und Kryptoflavins

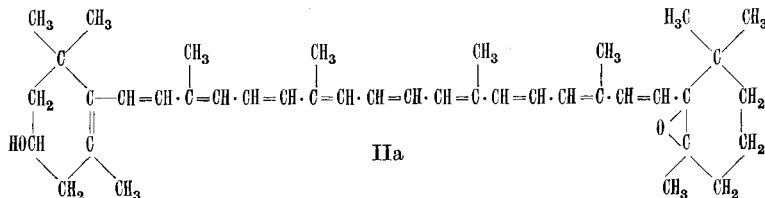
von H. v. Euler, P. Karrer und E. Jucker.

(9. VI. 47.)

Vom Kryptoxanthin können sich, je nachdem ob der Oxidosauerstoff am hydroxylhaltigen oder hydroxylfreien β -Jononring angelagert wird, 2 strukturisomere Mono-epoxyde ableiten, die in der früheren Mitteilung¹⁾ durch die Formeln II und IIa wiedergegeben wurden. Ihre furanoid gebauten Umlagerungsprodukte müssten dementsprechend entweder nach dem Strukturbild IV oder IVa¹⁾ gebaut sein.

Wir konnten seinerzeit nur eines der möglichen Epoxyde isolieren und haben die Frage seiner Konstitution offen gelassen. Diese lässt sich nun auf Grund der biologischen Prüfung des aus dem Kryptoxanthin-mono-epoxyd durch Umlagerung dargestellten Kryptoflavins entscheiden. Letzteres besitzt selbst in Tagesdosen von 50 γ keine Vitamin A-Wirkung; der im Kryptoxanthin vorhandene, unsubstituierte β -Jononring wird daher im Kryptoflavin nicht mehr unsubstituiert vorliegen, weil andernfalls biologische Wirksamkeit sicher erwartet werden dürfte.

Aus diesem Grund muss man dem früher¹⁾ beschriebenen Kryptoxanthin-mono-epoxyd die Formel IIa, dem Kryptoflavin IVa zuweisen.



¹⁾ P. Karrer, E. Jucker, *Helv.* **29**, 229 (1946).