

172. Carotinoide aus den Pollen von *Cyclamen persicum*

von P. Karrer und E. Leumann.

(30. V. 51.)

Über das Vorkommen von Carotinoiden in den Staubgefässen von Phanerogamen liegen bisher nur wenige Angaben vor¹⁾. Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit den Carotinoiden aus den Pollen der Cyclamen-Blüten, von denen ca. 10000 Stück zur Verfügung standen. Die Färbung dieses Pollens wird hauptsächlich durch Carotinoide, wahrscheinlich in Verbindung mit Flavonen oder Flavonolen, bedingt. In dem Farbstoffgemisch konnten wir Lycopin und β -Carotin sowie zwei weitere epiphasische Carotinoide nachweisen, deren längstwellige Absorptionsmaxima in CS_2 bei 503 bzw. 459 $\text{m}\mu$ liegen.

An Carotinoiden, die in ihrem spektralen Verhalten ungefähr mit dem gefundenen Pigment, dessen längstwellige Bande in CS_2 bei 503 $\text{m}\mu$ liegt, übereinstimmen, sind bis heute bekannt: α -Carotin-epoxyd, Flavorhodin, Xanthophyll-epoxyd, Taraxanthin, Violaxanthin, Trollixanthin, Prolycopin, ϵ_1 -Carotin, 5,6-Dihydro- α -carotin, Sarcinaxanthin und Neurosporin. Da unser Farbstoff rein epiphasisch und kein Epoxyd ist (negativer Ausfall der Salzsäure-Reaktion), kommt eine Identität mit α -Carotin-epoxyd, Xanthophyll-epoxyd, Taraxanthin, Violaxanthin, Trollixanthin und Sarcinaxanthin nicht in Betracht. Prolycopin, ein cis-Isomeres des Lycopins, ändert auf Jodzusatz sein Spektrum, während unser Pigment bei dieser Behandlung unverändert bleibt. Von den 4 noch verbleibenden Carotinoiden schien uns das Spektrum des Neurosporins am nächsten mit demjenigen unseres Farbstoffs aus Cyclamen-Pollen verwandt zu sein. Ein Mischchromatogramm mit authentischem Neurosporin an Calciumcarbonat ergab denn auch eine einheitliche, homogene Zone. Eine Identität des Cyclamen-Farbstoffs mit Neurosporin erscheint daher möglich, wenn diese auch noch nicht streng bewiesen ist.

Für den Pollen-Farbstoff, dessen längstwellige Absorptionsbande in CS_2 bei 459 $\text{m}\mu$ liegt, kam nach der Lage der Absorptionsbanden evtl. eine Übereinstimmung mit β -Dihydro-carotin in Betracht. Dieses wurde zuerst partialsynthetisch aus β -Carotin erhalten²⁾, konnte aber bisher in der Natur nicht aufgefunden werden. Ein Mischchromatogramm von β -Dihydro-carotin mit unserem Farbstoff aus Cyclamen-Pollen lieferte eine vollkommen homogene Zone,

¹⁾ G. Tappi & P. Karrer, Helv. **32**, 50 (1949).

²⁾ P. Karrer & A. Rüegger, Helv. **23**, 955 (1940).

so dass die Möglichkeit besteht, dass dieses Cyclamenpollen-Pigment mit längstwelliger Bande bei $459\text{ m}\mu$ mit β -Dihydro-carotin identisch ist.

Keines der beschriebenen Pigmente aus Cyclamenpollen konnte in kristallisierter Form erhalten werden, da ihre Mengen zu klein und sie mit zu grossen Quantitäten von Begleitstoffen vermengt waren.

Experimenteller Teil.

Extraktion der Farbstoffe: Die frisch geschnittenen Blüten liess man 1–2 Tage bei Zimmertemperatur im Wasser stehen, bis der Pollen aufgegangen war. Dann schnitt man die Staubgefässe heraus und extrahierte sie ohne vorheriges Trocknen 2–3mal erschöpfend mit Aceton bei Raumtemperatur. Die Acetonextrakte wurden im Vakuum weitgehend eingengt und durch Aufnehmen in Petroläther vom Wasser befreit. Die vereinigten Petrolätherextrakte dampfte man sodann im Vakuum ein und verseifte den Rückstand in üblicher Weise mit methanolischer Kalilauge durch $1\frac{1}{2}$ stündiges Erwärmen unter Stickstoff auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten schloss man eine Verteilung zwischen Methanol und Petroläther an, wobei der überwiegende Anteil der Pigmente die Petrolätherschicht aufsuchte. Die Epiphase wurde sodann mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Die Hypophase hat man nach Überführen in Äther ebenfalls mit Wasser alkalifrei gewaschen und nach dem Trocknen vom Lösungsmittel befreit. Bei der späteren Aufarbeitung zeigte sich, dass die darin befindlichen Pigmente die gleichen wie die in der Epiphase aufgefundenen waren, dass also lediglich die Verteilung keine vollständige war.

Trennung des Carotinoidgemisches: Der Rückstand der Epiphase, ein rotes Öl mittlerer Viskosität, wurde mehrere Male mit Methanol ausgekocht, ohne dass man dabei eine weitgehende Abtrennung der öligen Begleitstoffe erreichte. Anschliessend adsorbierten wir das Farbstoffgemisch aus petrolätherischer Lösung an einer Säule von Calciumhydroxyd ($4,5 \times 25\text{ cm}$) und entwickelten mit Petroläther.

Zone	Länge cm	Färbung	Schwerpunkt der längst- welligsten Absorptionsbande in CS_2
1	0,3	orange	$502\text{ m}\mu$
2	0,1	orange-gelb	$502\text{ m}\mu$
3	1	gelb	$503\text{ m}\mu$
4	20	hellgelb	$454\text{ m}\mu$
5	0,8	orange	$456\text{ m}\mu$

Nach dem Eluieren mit Äther/Methanol und der üblichen Aufarbeitung stellte sich heraus, dass die öligen Begleitstoffe gleich stark wie die Pigmente selbst adsorbiert worden waren und sich nicht hatten abtrennen lassen.

Daraufhin chromatographierten wir die Zonen 1–3 und 4–5 getrennt mit dem gleichen Ergebnis an Aluminiumoxyd. Nunmehr versuchten wir, die öligen Begleitstoffe aus den einzelnen Eluaten durch Destillation bei $0,005\text{ mm}$ Druck (bis 110°) abzutrennen, wobei sich jedoch nur zirka ein Drittel entfernen liess. Nach erneuter Adsorption aus Petroläther an Aluminiumoxyd war die Trennung immer noch nicht befriedigend, so dass wir nunmehr eine Trennung an Calciumhydroxyd aus petrolätherischer Lösung versuchten. Dabei ergab sich mit den Zonen 1–3 folgendes Bild: Säule $3,5 \times 15\text{ cm}$ Calciumhydroxyd, Lösungsmittel Petroläther, Entwicklungsflüssigkeit Petroläther.

Nach der üblichen Aufarbeitung adsorbierten wir Zone 1a erneut an Calciumhydroxyd, ohne eine bessere Trennung zu erreichen. Erst bei nochmaligem Chromatogra-

phieren an Calciumcarbonat gelang eine Aufteilung in drei Zonen, von denen die unterste, karminrote, Lycopin enthielt. Die scharfen Absorptionsmaxima in Schwefelkohlenstoff lagen bei 548, 507 und 477 $m\mu$.

Zone	Länge cm	Färbung	Schwerpunkt der längst- welligen Absorptionsbande in CS_2
1a	0,2	karminrosa	545 $m\mu$
2a	3,5	fleischfarben	505 $m\mu$
3a	1,5	orange	503 $m\mu$
4a	0,5	gelb	497 $m\mu$
5a	1	gelb	494 $m\mu$

Die Zone 2a liess sich nach wiederholtem Adsorbieren an Calciumhydroxyd und Calciumcarbonat schliesslich in drei Zonen aufteilen, von denen die oberste β -Carotin enthielt (Schwerpunkt des längstwelligen Absorptionsmaximums bei 520 $m\mu$), während sich in der untersten ein Farbstoff mit λ_{\max} 503 $m\mu$ (in CS_2) und in der mittleren eine Mischung von beiden vorfand.

Die mittlere und die untere Zone wurden nun gemeinsam mit 3a nochmals an Calciumcarbonat adsorbiert und dabei das Pigment mit Absorptionsmaxima bei 503, 471 und 440 $m\mu$ (in Schwefelkohlenstoff) erhalten, welches im Mischchromatogramm mit reinem Neurospurin an Calciumcarbonat eine einheitliche Zone bildete. Alle Kristallisationsversuche aus verschiedenen Lösungsmittelgemischen blieben jedoch erfolglos. Das Pigment ist gut löslich in Äther, Petroläther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff und praktisch unlöslich in Methanol und Äthanol.

Die Zonen 4 und 5 des ersten Chromatogramms adsorbierten wir nach der oben beschriebenen Reinigung erneut an Calciumhydroxyd (Säule $3,5 \times 22$ cm Calciumhydroxyd, Lösungsmittel Petroläther, Entwicklungsflüssigkeit Petroläther) und erhielten dabei folgende Trennung:

Zone	Länge cm	Färbung	Schwerpunkt der längst- welligen Absorptionsbande in CS_2
1b	1,5	gelbbraun	502 $m\mu$
2b	15	gelb	459 $m\mu$
3b	1,5	orange	487 $m\mu$

Zone 2b ergab im Mischchromatogramm mit reinem β -Dihydrocarotin an Calciumcarbonat eine einheitliche Zone und liess in Schwefelkohlenstoff Absorptionsmaxima bei 459 und 429 $m\mu$ erkennen. Kristallisieren konnten wir den Farbstoff nicht.

Zusammenfassung.

Es wurden die Staubgefässe von 10 000 Cyclamenblüten auf ihren Carotinoidgehalt untersucht. Dabei konnten spektroskopisch Lycopin und β -Carotin nachgewiesen werden sowie zwei Pigmente, deren Identität mit Neurospurin bzw. β -Dihydrocarotin auf Grund der Mischchromatogramme mit den reinen Farbstoffen, wie ihrer Lage im Chromatogramm, möglich erscheint; Gewissheit besteht aber darüber nicht.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.