

- [4] K. BERNHARD & F. LINDLAR, Acta anatomica 30, 92 (1957).
 - [5] F. P. WOODFORD & C. M. VAN GENT, J. Lipid Res. 1, 188 (1960).
 - [6] D. STETTEN, J. biol. Chemistry 147, 327 (1943); K. BERNHARD, U. GLOOR & E. SCHEITLIN, Helv. 35, 1908 (1952).
 - [7] P. E. KOLATTUKUDY & I. HANKIN, J. Nutrition 90, 167 (1966).
 - [8] K. BERNHARD, U. GLOOR & E. SCHEITLIN, Z. physiol. Chem. 299, 235 (1955).
 - [9] A. KUKSIS, Biochemistry 3, 1086 (1964).
 - [10] P. LESCH & K. BERNHARD, Helv. 51, 652 (1968).
-

90. Crocetindialdehyd und Crocetinhalbaldhyd als Blütenfarbstoffe von *Jacquinia angustifolia*

von C. H. Eugster, H. Hürlimann¹⁾ und H. J. Leuenberger

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, 8001 Zürich

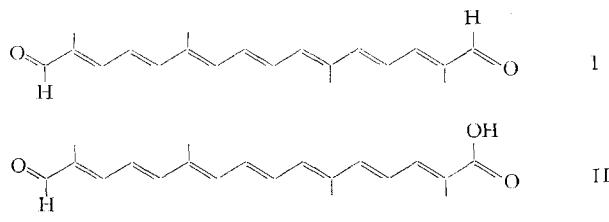
(14. III. 69)

Zusammenfassung. Crocetindialdehyd und Crocetinhalbaldhyd wurden aus den Blüten von *Jacquinia angustifolia* isoliert.

Jacquinia angustifolia OERST. (*Theophrastaceae-Primulales*), ein 2–4 m hoher Strauch, kommt in Trockenwäldern auf der gegen den Stillen Ozean gerichteten Abdachung der «Cordillera de Guanacaste» sowie auf der Halbinsel Nicoya in Costa Rica vor. Seine scharlachroten Blüten behalten ihre Farbe nach dem Trocknen noch jahrelang. Blühende Zweige werden aus diesem Grunde von der lokalen Bevölkerung oft als Dauerschmuck verwendet («Siempreviva»).

Diese Pflanze ist unseres Wissens noch nicht chemisch untersucht worden.

Die Farbstoffe haften in den getrockneten Blütenblättern²⁾ sehr stark und lassen sich auch mit Eisessig oder Pyridin nur langsam herauslösen³⁾. Die in bedeutender Menge erhaltenen Extraktivstoffe haben wir bisher nur auf Farbstoffe untersucht. Die chromatographische Trennung an Polyamidsäulen (Eisessig-Wasser 1:1) ergab als Hauptfarbstoff *trans*-Crocetindialdehyd (I) (erhalten ca. 320 mg aus 1 kg trockenen Blüten). Als Nebenfarbstoff wurde *trans*-Crocetinhalbaldhyd (II) erhalten.



¹⁾ CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel.

²⁾ Gesammelt durch Herrn ing. agr. W. HAGNAUER, Februar 1962 auf dem Gelände der Farm «La Pacifica» bei Las Cañas, Provinz Guanacaste, Costa Rica. Die Aufarbeitung erfolgte in Zürich im Juni 1966.

³⁾ Wir führen diese Erscheinung auf den ausgeprägt substantiven Charakter des Crocetindialdehyds zurück.

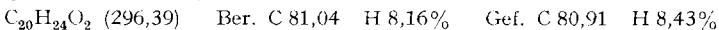
I liess sich durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt, Analyse, Elektronen-, Infrarot-, Massen- und NMR.-Spektren sowie durch Vergleich mit einem authentischen synthetischen Präparat (ISLER *et al.* [1]) eindeutig identifizieren.

Von II wurden nur wenige Milligramme erhalten, doch ergab sich die Struktur ebenfalls eindeutig aus den IR-, NMR.- und Massenspektren und aus dem Vergleich mit den entsprechenden Daten des synthetischen Crocetinmonoäthylester-halbaldehyds.

Beide Farbstoffe sind unseres Wissens in der Natur bisher nicht nachgewiesen worden. Wir halten es für möglich, dass unter den übrigen Nebenfarbstoffen von *J. angustifolia* noch weitere Stoffe mit verwandter Struktur vorkommen.

Wir danken: Herrn Dr. W. TRUEB für Aufnahme und Diskussion von NMR.-Spektren; Herrn PD. Dr. M. HESSE für Massenspektren; der Fa. HOFFMANN-LA ROCHE, Basel, für die Überlassung von Vergleichspräparaten; dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimentelles. - 1 kg getrocknete Blüten (Perianth) wurden nach dem Mahlen während 48 h mit Äther kontinuierlich ausgezogen. Hierauf wurden die noch stark rot gefärbten Blüten durch wiederholtes längeres Stehen in Eisessig bis zur Entfärbung extrahiert. Die vereinigten orangefarbenen Extrakte dampfte man im Vakuum zum Sirup ein. Pro 200 g Sirup wurde eine Säule 7×32 cm Ultramid B (Perlonpulver der BASF, Werk Bobingen) verwendet, welche durch Einschlämmen von gequollenem Polyamid mit 50-proz. Essigsäure bereitet worden war. Beim Auflösen des Sirups in 800 ml 50-proz. Essigsäure fielen schwerlösliche Stoffe an, die über Celite abfiltriert wurden. Nach Aufbringen der filtrierten Farbstofflösung auf die Säule und nach längeren Entwickeln waren folgende Zonen sichtbar: Oben grüne und mehrere gelbe Zonen, in der Mitte eine kleinere rote Zone (Halbaldehyd II) und unmittelbar darunter, jedoch gut abgetrennt die grosse rotorange-gefärbte Hauptzone (Dialdehyd I). Verschiedene kleinere gelbe Farbstoffzonen wanderten während des Entwickelns ins Filtrat. Nach Trockensaugen und Zerschneiden der Säule eluierten wir die adsorbierten Farbstoffe mit 90-proz. Aceton. Der Farbstoff I wurde an einer kleinen Säule aus Zinkcarbonat (MERCK)-Celite 3:1 mit Benzol adsorbiert und die in der diesmal ziegelroten Hauptzone enthaltene Substanz mit Äther-Methanol eluiert. Nach Eindampfen wurde der Rückstand mit etwas Cyclohexan ausgekocht und das unlösliche aus Benzol-Petroläther umkristallisiert: kupferglänzende, kleine, dünne Rhomben, Smp. 192–193°; λ_{max}^{Benzol} 421,5, 445, 472,5, λ_{min} 427,5, 460 nm ($\epsilon = 7300, 117500, 115600, 7100, 7350$); Molekular-Ion bei m/e 296, typische Fragment-Ionen bei m/e 91, 105, 119.



Der in der stärker haftenden Nebenzone der Polyamidsäule enthaltene Farbstoff wurde nach Elution in wenig Benzol aufgenommen. Die filtrierte und konzentrierte Lösung gab nach längeren Stehen kleine dunkelrote Kriställchen von II, Molekular-Ion bei m/e 312, typische Fragment-Ionen bei m/e 296 ($M - \text{H}_2\text{O}$), 119, 105, 91. λ_{max} 415, 439, 466 nm; λ_{min} 455 nm (Benzol); IR. (KBr): ν_{max} 3448, Schulter 1681 cm^{-1} (Chlf); 3390, Schulter 1695 cm^{-1} .

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] O. ISLER, H. GUTMANN, H. LINDLAR, M. MONTAVON, R. RÜEGG, G. RYSER & P. ZELLER, Helv. 39, 463 (1956).
-