

Die Hypophasen II (veresterte Xanthophylle) ließen sich durch Adsorption aus Benzin an Calciumcarbonat in 5 Zonen zerlegen. Die 2 untersten zeigten das Lutein-Spektrum, die oberen 3 enthielten vermutlich u.a. Violaxanthin (positive HCl-Reaktion) und vielleicht auch etwas Flavoxanthin ($\lambda_{\text{max}} = 502, 476, 448$ und $423 \text{ m}\mu$ in Schwefelkohlenstoff).

Qualitative Unterschiede zwischen den R⁰- und R⁺-Blüten sind auch bei den chromatographischen Trennungen der Carotinoide nicht festgestellt worden. Quantitative Unterschiede, etwa wie 1 : 2, liegen im Bereich der Möglichkeit.

4.) Rutin aus den Blütenblättern.

Die Verarbeitung der Methanol-Auszüge auf Flavonol-glykosid erfolgte wie bei den Pollen. In beiden Sorten von Blütenblättern wurde nur Rutin gefunden. Krystallisiert erhielten wir aus 18 g R⁰-Blütenblättern (mit kurzgestieltem Pollen) 0,585 g, aus 18 g R⁺-Blütenblättern (mit langgestieltem Pollen) 0,450 g Rutin. Quercitrin konnte weder isoliert noch papierchromatographisch in der Mutterlauge nachgewiesen werden.

85. Richard Kuhn und Irmentraut Löw: Über ein Vorkommen von Milchzucker im Pflanzenreich.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg,
Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 4. Juli 1949.)

25% vom Trockengewicht des langgestielten Pollens von Forsythiablüten bestehen aus Lactose. Im kurzgestielten Pollen von Forsythia wurde keine Lactose gefunden.

In seinem bekannten Werk „Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate“ schreibt H. Elsner¹⁾: „Lactose kommt sehr wahrscheinlich nur im Tierreich vor. Bei der in vielen Büchern aufgenommenen Angabe, daß Lactose in den reifen Früchten der westindischen Pflanze *Achras Sapota L.* nachgewiesen sei²⁾, handelt es sich vermutlich um eine Verwechslung mit *d*-Quercit³⁾“. Beim Einengen eines methanolischen Auszugs aus langgestielten Pollen von Forsythienblüten⁴⁾ fiel uns ein schön krystallisierender Zucker in die Hand, der süß schmeckte und Fehlingsche Lösung reduzierte. Der Hypojodit-Verbrauch vor und nach der Säurehydrolyse, bestimmt nach Willstätter-Schudel, ergab das Vorliegen eines reduzierenden Disaccharids. Die papierchromatographische Analyse zeigte, daß bei der Hydrolyse Galactose und Glucose gebildet werden. Das Disaccharid des Forsythien-Pollens stimmte im Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt, im spezifischen Drehungsvermögen und in den Debye-Scherrer-Aufnahmen mit einem gleichartig umkrystallisierten Präparat von Milchzucker aus Milch überein.

¹⁾ B. Tollens u. H. Elsner, 4. Aufl., Leipzig 1935, S. 466.

²⁾ G. Bouchardat, Bull. Soc. chim. France [2] 16, 36 [1871]; Ann. Chim. Phys. [4] 27, 84 [1872].

³⁾ A. W. van der Haar, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 41, 784 [1922].

⁴⁾ Vergl. die vorstehende Abhandlung; als „langgestielte“ Pollen werden auch hier Pollen aus Blüten mit langgestielten Antheren bezeichnet.

Im vorliegenden Fall kann das Vorkommen von Milchzucker im Pflanzenreich als gesichert gelten. Dabei verdient noch hervorgehoben zu werden:

1.) die bedeutende Konzentration in den langgestielten Pollen, die 25 % ihres Gewichts an Milchzucker lieferten;

2.) der Umstand, daß der Milchzucker im Tierreich und beim Menschen nur in den Drüsen weiblicher Individuen gebildet wird, während man ihm hier in männlichen Sexualorganen einer Blüte begegnet;

3.) die Tatsache, daß bei genau gleichartiger Aufarbeitung des kurz-gestielten Pollens von Forsythia kein Milchzucker gefunden wurde, woraus folgt, daß es sich um einen genabhängigen Stoff handelt. Der langstielige Pollen enthält Rutin und Milchzucker, der kurzstielige Quercitrin und keinen Milchzucker.

Hrn. Prof. Dr. A. Seybold und Hr. Dozent Dr. F. Moewus haben wir für die Überlassung des Pflanzenmaterials, Frl. D. Tschampel für ihre Hilfe bei Ausführung der Versuche zu danken, Hr. E. Röhms für die Debye-Scherrer-Aufnahmen.

Beschreibung der Versuche.

3.8 g getrockneter, von Hand gelesener und von Antheren weitgehend freier Pollen aus Forsythia-Blüten des Botanischen Gartens Heidelberg, die kurze Griffel und lange Staubwerkzeuge enthielten („Kurzgriffelpollen“ aus R⁺-Blüten), wurden mit Äther extrahiert und hierauf 3mal mit je 300 ccm Methanol ausgekocht. Nach Einengen der vereinigten gelblichen Methanolauszüge i. Vak. auf etwa 75 ccm schieden sich 0.92 g (25 % des Trockengewichts des Pollens) Zucker ab. Zur Reinigung wurde in 20 ccm Wasser gelöst, mit etwas Carboraffin entfärbt, auf 2 ccm eingengt und mit 10 ccm absol. Alkohol versetzt. Farblose Krystalle, deren Analyse auf Disaccharid-halbhydrat stimmte (Gef. C 40.84, H 6.57). Eine weitere Krystallisation aus Wasser + Alkohol, nach der noch 0.5 g vorlagen, änderte das Analyseergebnis nicht mehr. Getrocknet wurde jeweils bei 110°/5 Torr; Schmp. 218–218.5° (kurzes Therm., unter Zers.). α -Lactose (Handelspräparat), gleichartig umkrystallisiert und getrocknet, schmolz bei 216.5°, eine Mischprobe bei 217.5°.

$C_{12}H_{22}O_{11} + \frac{1}{2}H_2O$ (351.2) Ber. C 41.00 H 6.60

Gef. C 40.83 H 6.71 (Pollenzucker)

Gef. C 40.75 H 6.70 (Milchzucker).

Optisches Drehungsvermögen in Wasser:

Pollenzucker $[\alpha]_D^{20} = (+0.91^\circ \times 100) : (1 \times 1.33) = +68^\circ$ (5 Min.)

Pollenzucker $[\alpha]_D^{20} = (+0.73^\circ \times 100) : (1 \times 1.33) = +55^\circ$ (4 Stdn.)

Milchzucker $[\alpha]_D^{20} = (+0.73^\circ \times 100) : (1 \times 1.34) = +55^\circ$ (4 Stdn.).

Papierchromatographie nach E. Chargaff, C. Levin und Ch. Green⁵⁾ auf Filterpapier von Macheroy, Nagel & Co. Nr. 819, Düren, in Butanol + Pyridin + Wasser; Nachweis mit *m*-Phenylendiamin-dihydrochlorid:

Pollenzucker $R_F = 0.177$

Milchzucker $R_F = 0.177$

Glucose $R_F = 0.336$.

Reduktionsvermögen nach Willstätter-Schudel:

9.68, 8.96 mg Sbst. verbr. 2.73, 2.51 ccm n'_{50} J entspr. 4.91, 4.52 mg (50.8%, 50.4%) Glucose.

Reduktionsvermögen nach Hagedorn-Jensen:

0.530, 0.530 mg Sbst. entspr. 0.440, 0.450 mg Glucose (83%, 85%; Pollenzucker),

0.527 mg Lactose, 1/2 H₂O entspr. 0.439 mg Glucose (83%; Milchzucker).

⁵⁾ Journ. biol. Chem. 175, 67 [1948].

Zur Hydrolyse wurden 20.03 mg Pollenzucker (Parallelversuch: 19.96 mg Lactose-halbhydrat aus Milch) mit 2 ccm n H₂SO₄ im siedenden Wasserbad 3 Stdn. erhitzt und nach dem Erkalten auf 3 ccm gebracht:

Pollenzucker-Hydrolysat: $[\alpha]_D^{20} = (+0.48^0 \times 100) : (1 \times 0.668) = +72 \pm 2^0$

Milchzucker-Hydrolysat: $[\alpha]_D^{20} = (+0.46^0 \times 100) : (1 \times 0.665) = +69 \pm 2^0$.

Das mit Barytwasser genau neutralisierte Hydrolysat des Pollen-Zuckers diente noch zu folgenden Bestimmungen:

Reduktionsvermögen nach Willstätter-Schudel (Mikro): 0.533 mg Mono-saccharid-Gemisch (ber. aus der Einwaage an Disaccharid-halbhydrat) entspr. im Hypo-jodit-Verbrauch 0.525 mg Glucose.

Reduktionsvermögen nach Hagedorn-Jensen: 2.10 mg entspr. 2.10 mg Glucose.

Mikrovergärung⁶⁾: Der Pollenzucker war ebenso wie Lactose aus Milch durch die angewandte Bäcker-Hefe unvergärbar. Nach der Säurehydrolyse vergor in jedem Falle die Hälfte. Je 1 ccm Zucker-Lösung + 0.5 ccm Hefesuspension (2-proz., 2mal mit 1-proz. prim. Kaliumphosphat gewaschene Hefe) + 1 ccm 1-proz. prim. Kaliumphosphat unter Stickstoff bei 27.5° im Warburg-Apparat (Endwerte):

Pollenzucker-Hydrolysat (1.67 mg Glucose + Galaktose) = 154 cmm CO₂

Milchzucker-Hydrolysat (1.66 mg Glucose + Galaktose) = 160 cmm CO₂.

Papierchromatographie nach Chargaff⁵⁾:

Glucose R_F = 0.425, Galaktose R_F = 0.36

Pollenzucker-Hydrolysat: R_F = 0.36 und R_F = 0.425

Milchzucker-Hydrolysat: R_F = 0.36 und R_F = 0.425.

86. Richard Kuhn und Irmentraut Löw: Über kristallisiertes Päonin aus der Chlamydomonas-Mutante Nr. 4.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 29. Juli 1949.)

Das Anthocyan der einzelligen Grünalge Chlamydomonas (Mutante Nr. 4) ist mit Päonin aus Pfingstrosen identisch.

Aus den Blütenblättern der Pfingstrose isolierten R. Willstätter und Th. J. Nolan¹⁾ ein Anthocyan, dem sie den Namen Päonin gaben. Es zerfiel bei der Hydrolyse in Päonidin (Cyanidin-3'-methyläther) und 2 Mol. Glucose. R. Robinson und A. R. Todd²⁾ haben durch Totalsynthese bewiesen, daß im Päonin das 3,5-Diglucosid des Päonidins vorliegt. Ein von F. Moewus und H. J. Bielig aufgefundener Test sprach dafür, daß in der Sanddornbeere Päonin oder ein verwandtes Glykosid des Päonidins vorkommt und es gelang H. J. Bielig³⁾, daraus das kristallisierte Aglykon (45 mg Päonidin aus 7 kg Sanddornbeeren) zu isolieren. Sonst scheint Päonin in der Natur noch nicht aufgefunden worden zu sein, während Cyanin bei höheren Pflanzen außerordentlich verbreitet ist. Über ein Vorkommen von Anthocyanen in Algen ist uns in der Literatur nichts begegnet.

⁶⁾ R. Kuhn u. I. Löw, B. 80, 406 [1947].

¹⁾ A. 408, 136 [1915].

²⁾ Journ. chem. Soc. London 1932, 2488.

³⁾ Fiat Review, Bd. 39, Biochemie I, 97 [1947].