

## 215. Über die Carotinoide aus den Blüten von *Caltha palustris*

von P. Karrer und E. Jucker.

(27. VIII. 47.)

Über die Carotinoide aus den Blüten der Sumpfdotterblume (*Caltha palustris*) liegen zur Zeit Angaben von P. Karrer und Nott-hafft<sup>1)</sup> vor. Damals konnten in diesen Blüten Xanthophyll und Carotin festgestellt werden. Es ist inzwischen gelungen, mit Hilfe der verfeinerten Trennungsmethoden ausser Xanthophyll und Carotin noch Trollixanthin<sup>2)</sup>, Xanthophyll-epoxyd<sup>3)</sup> und  $\alpha$ -Carotin nachzuweisen bzw. zu isolieren. Diese Ergebnisse sind insofern von Interesse, als sie die weite Verbreitung des Xanthophyll-epoxyds<sup>4)</sup> in Blüten bestätigen. Auch das Vorkommen von Trollixanthin, das bisher nur in Blüten von *Trollius europaeus*<sup>2)</sup> festgestellt worden war, ist bemerkenswert.

### Experimenteller Teil.

350 g getrocknete und fein gemahlene *Caltha palustris*-Blüten wurden bei Raumtemperatur mit Benzol erschöpfend extrahiert, das Lösungsmittel der vereinigten Auszüge im Vakuum fast vollständig abdestilliert und der dunkelrote, harzige Rückstand nach dem Lösen in wenig Petroläther (ca. 250 cm<sup>3</sup>) mit der gleichen Menge 12-proz. methanolischer Kalilauge verseift. (Temperatur ca. 20°.) Nach 24 Stunden versetzte man das Verseifungsgemisch mit ca. 400 cm<sup>3</sup> Petroläther, gab so viel destilliertes Wasser hinzu, dass Trennung der methanolischen und der petrolätherischen Phase eintrat, schied die beiden Schichten und schüttelte anschliessend die Methanol-Schicht mit Petroläther aus, die Petroläther-Schicht mit 90-proz. Methanol, vereinigte die entsprechenden Lösungen und arbeitete sie gesondert auf.

A. Hypophase: Die wässrig-methanolische Lösung wurde mit Äther versetzt und die Farbstoffe durch Wasserzusatz in diesen übergetrieben. Die ätherische Lösung wusch man sorgfältig mit Wasser bis zur Alkalifreiheit, trocknete sie über Natriumsulfat, destillierte das Lösungsmittel im Teilvakuum ab und chromatographierte den dunkelroten, harzigen Rückstand auf einer Säule von Zinkcarbonat:

1.	(oberste) Zone	2 cm	orange-braun	Abs.-Max. in CS <sub>2</sub>	497	466 m $\mu$
2.	„	4 cm	orange	„ „ „	499	469 m $\mu$
3.	„	5 cm	hell-orange	„ „ „	501	469 m $\mu$
4.	„	4 cm	orange-rot	„ „ „	507	474 m $\mu$
5.	„	8 cm	rot-orange	„ „ „	509	477 m $\mu$

Die Aufarbeitung des Chromatogramms geschah in folgender Art:

Zone 5: Der Farbstoff wurde mit einem Gemisch von Äther und Methanol 10:1 eluiert, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand durch wiederholtes Auskochen mit hochsiedendem Petroläther von farblosen Begleitstoffen befreit. Anschliessend liess sich der verbliebene Farbstoff aus einem Benzol-Methanolgemisch

<sup>1)</sup> Helv. **15**, 1195 (1932).

<sup>2)</sup> P. Karrer und E. Jucker, Helv. **29**, 1539 (1946).

<sup>3)</sup> P. Karrer und E. Jucker, Helv. **28**, 300 (1945).

<sup>4)</sup> Helv. **26**, 626 (1943); **27**, 1585 (1944); **28**, 1146 (1945); **28**, 1526 (1945); **29**, 1539 (1946).

umkrystallisieren. Er erwies sich als Xanthophyll. Smp. 185° (unkorr. im evakuierten Röhrchen), Abs. Max. in CS<sub>2</sub>:508 478 m $\mu$ . Der krystallisierte Farbstoff besass den für Xanthophyll typischen violetten Oberflächenglanz.

Zone 4: Der Farbstoff dieser Schicht konnte nach analoger Aufarbeitung, wie sie soben für das Pigment aus Zone 5 beschrieben wurde, ebenfalls in krystallisierter reiner Form erhalten werden und erwies sich als Xanthophyll. In reinem Zustand liess er sich in einem Mischchromatogramm von Xanthophyll anderer Provenienz nicht trennen.

Zone 3: Der Farbstoff dieser Schicht wurde eluiert, das Lösungsmittel im Teilvakuum abdestilliert und der Rückstand erneut an Zinkcarbonat chromatographiert:

1a (oberste) Zone	0,5 cm	braun	Abs.-Max. in CS <sub>2</sub>	—	—
2a	„ 6 cm	orange	„ „ „	501	471 m $\mu$
3a	„ 2 cm	rot	„ „ „	508	478 m $\mu$

Aus der 3a Schicht konnte noch eine geringe Menge Xanthophyll erhalten werden. Der Farbstoff der Zone 2a erwies sich als Xanthophyll-mono-epoxyd. Er konnte wegen der geringen Menge nicht in krystallinem Zustand gewonnen werden, doch beweist sein Absorptionsspektrum, in CS<sub>2</sub>:501 471 m $\mu$ , und seine Umwandlung in Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin durch HCl-haltiges Chloroform seine Identität mit Xanthophyll-epoxyd. In einem Mischchromatogramm liess er sich von letzterem (aus den Blüten von *Sarothamnus scoparius*) nicht trennen.

Aus der obersten Schicht 1a konnte kein Pigment erhalten werden.

Zone 1 und 2: Nach der Elution mit Äther-Methanolgemisch erwiesen sich die Farbstoffe dieser beiden Schichten als stark verunreinigt, so dass eine zweite chromatographische Trennung notwendig war. Das Zinkcarbonat-Chromatogramm hatte folgendes Aussehen:

1b (oberste) Zone	5 cm	dunkel-orange	Abs.-Max. in CS <sub>2</sub>	499	469 m $\mu$
2b	„ 3 cm	hell-orange	„ „ „	501	471 m $\mu$
3b	„ 5 cm	rot-orange	„ „ „	508	478 m $\mu$

Aus der 3b Zone konnte eine geringe Menge krystallisiertes Xanthophyll isoliert werden, während die Schicht 2b Spuren von Xanthophyll-mono-epoxyd enthielt, das durch seine Umlagerung mittels HCl-haltigem Chloroform in Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin und durch ein Mischchromatogramm identifiziert wurde.

Die oberste Schicht enthielt Trollixanthin. Der Farbstoff war in zu geringer Menge vorhanden, um isoliert werden zu können, doch lassen folgende Beobachtungen keinen Zweifel an seiner Identität mit dem aus *Trollius europaeus* gewonnenen Trollixanthin zu: Abs. Max. in CS<sub>2</sub>:501 472 m $\mu$ . Die Umwandlungsreaktion mit HCl-haltigem Chloroform fällt positiv aus. Der dabei entstandene Farbstoff, das Trollichrom, absorbiert in Schwefelkohlenstoff bei: 479 und 450 m $\mu$ . In einem Mischchromatogramm konnte Trollixanthin aus *Caltha palustris* von solchem aus *Trollius europaeus* nicht getrennt werden. Obwohl sehr lange mit viel Benzol-Äthergemisch gewaschen wurde, blieb die Farbstoff-Zone einheitlich.

B. Epiphase: Die petrolätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Den dunkelroten, öligen Rückstand haben wir in Petroläther gelöst und an Calciumhydroxyd chromatographiert:

1. (oberste) Zone	1 cm	rot-orange	Abs.-Max. in CS <sub>2</sub>	508	478 m $\mu$
2.	„ 2 cm	orange-gelb	„ „ „	503	473 m $\mu$
3.	„ 1 cm	rot-orange	„ „ „	519	484 m $\mu$
4.	„ 0,5 cm	gelb	„ „ „	510	478 m $\mu$

Die oberste Schicht des Chromatogramms enthielt noch geringe Reste Xanthophyll. Der Farbstoff der 2. Schicht, der kein Epoxyd ist, konnte nicht identifiziert werden. Zu weiterer Untersuchung war seine Menge zu gering und seine Reinheit ungenügend. Aus der 3. Zone liess sich wenig krystallisiertes  $\beta$ -Carotin gewinnen. Die unterste Schicht enthielt Spuren von  $\alpha$ -Carotin.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.