

175. Die Carotinoide der Blüten von *Rosa foetida*

von Richard Buchecker und Conrad Hans Eugster

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

(4. V. 77)

Carotenoids in petals of *Rosa foetida*

Summary

The petals of *Rosa foetida* HERRM., a species of prime importance in the history of breeding true yellow garden roses, have been analysed for carotenoids for the first time. The following components were identified: β -carotene (1, 4,5%), lutein (2, 8%), zeaxanthin (3, 17,4%), auroxanthin (4, 30,8%), luteoxanthin (5, 21,9%), violaxanthin (6, 9,2%) and neochrome (7, 4,1%). Not identified carotenoids (4,1%) contained probably mutatoxanthin, antheraxanthin and apocarotenals. Thus the brilliant yellow colour of *R. foetida* flowers is due mainly to carotenoid epoxides.

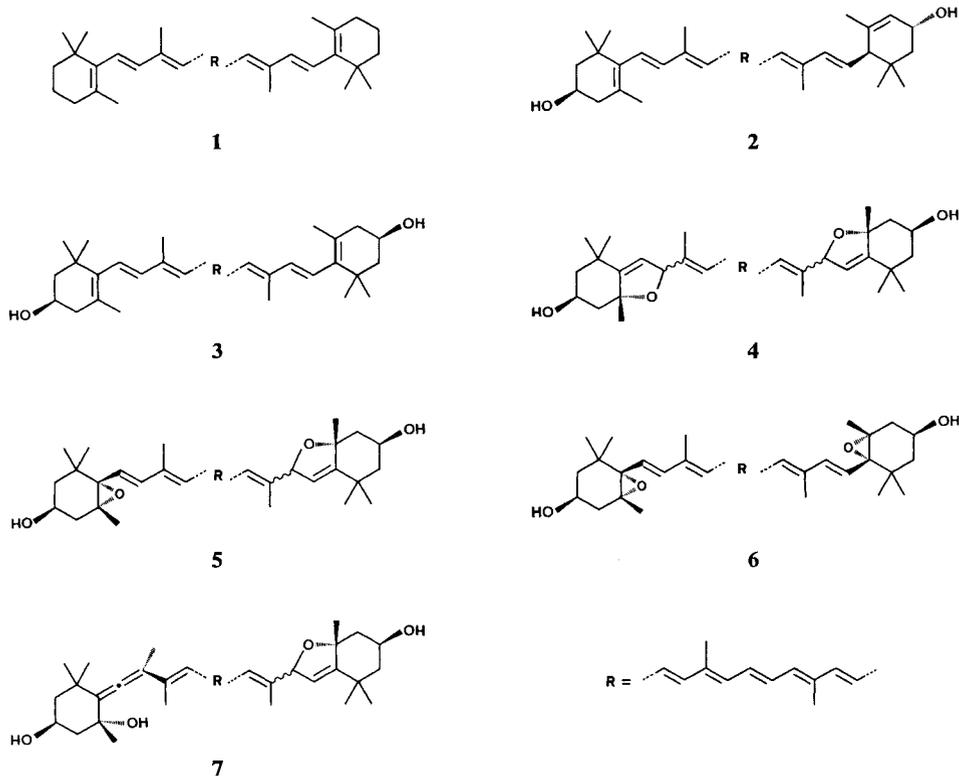
Tiefgelb blühende Gartenrosen, d.h. Tee-, Polyantha- und Floribunda-hybriden mit ihren ungezählten Pfirsich-, Salm-, orange- und kupfrig-gefärbten Varietäten sind das Ergebnis von relativ junger Züchtungsarbeit. Nach übereinstimmenden Aussagen von Rosologen [1] lassen sich fast alle gelben Gartenrosen auf die von *J. Pernet-Ducher* Ende des 19. Jahrhunderts geglückte Einkreuzung von *Rosa foetida* HERRM.¹⁾ bzw. ihrer Mutanten²⁾ zurückführen. Das Resultat seiner langjährigen Züchtungsarbeit war «Soleil d'Or» (1900), eine F₃-Hybride von «Antoine Ducher» und *Rosa foetida*³⁾.

¹⁾ *s. R. lutea* MILLER; *s. R. eglanteria* MILLER, non LINNAEUS; = «Austrian Briar».

²⁾ *R. foetida bicolor* (JACQUIN) WILLMOTT; *s. R. lutea punicea* (MILLER) R. KELLER; *s. R. lutea bicolor* SIMS; = «Austrian Copper» und *R. foetida persiana* (LEMAIRE) REHDER; *s. R. lutea persiana* LEMAIRES; = «Persian Yellow».

³⁾ In der Literatur herrscht keine Übereinstimmung darüber, welche Mutante von *Pernet-Ducher* verwendet worden ist; neuere Autoren geben *R. foetida persiana* an. Historisch gesehen ist die erste erfolgreiche Einkreuzung dieser Mutante Dr. H. Müller 1894 geglückt. Seine Luteahybride, die Strauchrose «Gottfried Keller», hat aber allem Anschein nach in der Entwicklung gelbblühender Gartenrosen keine Rolle gespielt und ist u. W. heute nur noch im Rosarium von Sangerhausen DDR anzutreffen. Eine Analyse der Carotinoide dieser Rosensorte soll später durchgeführt werden. In diesem Zusammenhang zu erwähnen ist auch die von Lord *Penzance* durchgeführte Kreuzung von *R. lutea bicolor* mit *R. rubiginosa* («Lady Penzance» 1894).

In der Tat sind Leuchtkraft und Reinheit des Gelbtones von *R. lutea*-Blüten so auffällig, dass sie niemals mit dem Vorhandensein der ubiquitären Flavonoide allein erklärt werden können⁴⁾. Dies und die Beobachtung, dass getrocknete Blütenblätter relativ bald ausbleichen, veranlasste uns, sie auf Carotinoide zu untersuchen. Die Extraktion erfolgte auch mit polaren organischen Lösungsmitteln auffällig langsam. Offenbar liegen die Farbstoffe in «gebundener» (vermutlich assoziierter) Form vor. Eine ähnliche Erfahrung hatten wir schon bei den Carotinoiden aus Blüten von *Jacquinia angustifolia* gemacht [5]. Aus 55 g getrockneten Blüten⁵⁾ liessen sich schliesslich 48 mg verseifte, ätherlösliche Carotinoide gewinnen. Sie wurden chromatographisch getrennt und wie folgt identifiziert: β -Carotin (β , β -Carotin, **1**, 4,5%); *Xanthophyll* (= Lutein, 3,3'-Dihydroxy- β , ϵ -carotin, **2**, 8%); *Zeaxanthin* (3,3'-Dihydroxy- β , β -carotin, **3**, 17,4%); *Auroxanthin*⁶⁾ (5,8,5',8'-Diepoxy-5,8,5',8'-tetrahydro- β , β -carotin-3,3'-diol, **4**, 30,8%); *Luteoxanthin*⁶⁾ (5,6,5',8'-Diepoxy-5,6,5',8'-tetrahydro-



thophyll (= Lutein, 3,3'-Dihydroxy- β , ϵ -carotin, **2**, 8%); *Zeaxanthin* (3,3'-Dihydroxy- β , β -carotin, **3**, 17,4%); *Auroxanthin*⁶⁾ (5,8,5',8'-Diepoxy-5,8,5',8'-tetrahydro- β , β -carotin-3,3'-diol, **4**, 30,8%); *Luteoxanthin*⁶⁾ (5,6,5',8'-Diepoxy-5,6,5',8'-tetrahydro-

⁴⁾ Als typische Rosenfarbstoffe gelten allgemein Flavonolglykoside (Quercetin und Kämpferol) bei gelben und Anthocyanine bei roten Rosen [2-4].

⁵⁾ Zur Extraktion gelangten Blüten der einfach blühenden *R. foetida* HERRM., gesammelt 1975 und 1976 im Garten des einen von uns.

⁶⁾ Die in **4** und **5** angegebene abs. Konfiguration ist im strengen Sinn noch nicht bewiesen, beruht aber aus plausiblen Gründen auf der akzeptierten abs. Konfiguration von **6** [6].

β , β -carotin-3,3'-diol, 5, 21,9%); *Violaxanthin*(5,6,5',6'-Diepoxy-5,6,5',6'-tetrahydro- β , β -carotin-3,3'-diol, 6, 9,2%) und *Neochrom*⁷⁾ (5',8'-Epoxy-6,7-didehydro-5,6,5',8'-tetrahydro- β , β -carotin-3,5,3'-triol, 7, 4,1%). Unter den restlichen 4,1% befinden sich weitere Carotinoide, die aber nicht mit Sicherheit identifiziert werden konnten. VIS.-Spektren lassen in einem Fall auf *Mutatoxanthin* (λ_{\max} 408, 427, 450 nm) sowie auf *Apocarotinal* (λ_{\max} 422 bzw. 425, beide ohne Feinstruktur) schliessen.

Keines der aufgefundenen Carotinoide ist neu. Alle kommen auch in grünen Organen von Pflanzen vor. Bis auf **2** gehören sie der β -Carotinreihe an. Ganz auffällig ist hingegen der ungewöhnliche Reichtum an Epoxiden: Ihr Anteil beträgt 70% der Carotinoide! In dieser Hinsicht, nicht aber in bezug auf die Natur der identifizierten Carotinoide, stimmen unsere Resultate überein mit einer ähnlichen Untersuchung von *Valadon & Mummery* [8] an modernen, gelbblühenden Tee- und Floribunda-hybriden.

Mit dem Auffinden einer reichhaltigen, qualitativ und quantitativ ins Gewicht fallenden Carotinoid-Palette in *R. foetida* ergibt sich, dass Carotinoide wichtige Komponenten von Rosenfarbstoffen sein können. Dies stimmt überein mit dem Ergebnis einiger weniger neuerer Arbeiten über Rosenfarbstoffe [8] [9]⁸⁾. Offensichtlich hat das Einkreuzen von *R. foetida* eine kräftige Erhöhung des Carotinoidgehaltes bei Rosenblüten zur Folge gehabt.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Gesuch Nr. 2.515-0-76) für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

1. *Geräte und Spektralangaben*, s. [10]. Chiroptische Daten konnten aus äusseren Gründen nicht aufgenommen werden.

2. *Extraktion und Chromatographie*. 55 g getrocknete Petalen (Ernte 1975 und 1976; kurz vor dem Verblühen einzeln gesammelt und im Schatten getrocknet) wurden in Methanol/Aceton 1:1 eingelegt und bei RT. mehrmals mit frischen Portionen Lösungsmittel extrahiert. Eine vollständige Entfärbung der Petalen konnte nicht erreicht werden. Nach Versetzen mit Äther wurden die Extrakte gründlich mit Wasser ausgewaschen (gelbliche Wasserphase mit λ_{\max} 312,5/350 nm verworfen). Die aus der Ätherphase gewonnenen Anteile mit 10proz. methanolischer KOH-Lösung bei RT. verseift. Nach üblicher Aufarbeitung 48 mg Rohcarotinoide erhalten. Chromatographie an $\text{ZnCO}_3/\text{Celite}$ 3:1 mit Hexan/Benzol/Aceton 10:8:1 bis 10:8:4. Anschliessende Feintrennung und Reinigung der einzelnen Fraktionen auf Platten, beschichtet mit SiO_2 (*Merck*) 60 PF (0,75–1 mm) oder mit $\text{SiO}_2/\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{MgO}/\text{CaSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 10:4:3:1:35 und getrocknet bei 100°, vgl. [11] = Schicht I. Eluierungsmittel stets Aceton in Hexan. Rf-Werte beziehen sich auf Kieselgur-Zirkularpapier, *Schleicher & Schüll* 287.

3. *Reaktionen*. Acetylierungen mit Acetanhydrid in Pyridin bei RT.; Silylierungen nach [12]. Die Bestimmung der acetylierbaren bzw. silylierbaren Hydroxylgruppen erfolgte durch Beobachtungen auf dem DC. während der Reaktion. Epoxide wurden durch Umlagerung zu den furanoiden Oxiden nachgewiesen (HCl-haltiges Chloroform). Gehaltsbestimmungen spektroskopisch mit $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 2500$ als Standard (am Maximum gemessen).

⁷⁾ Konfigurationszuordnung beruht auf dem Konfigurationsbeweis für Neoxanthin [7].

⁸⁾ Qualitativer Nachweis von lipoidlöslichen gelben Farbstoffen («Carotinoide») in 200 Rosenhybriden [9]; die in dieser Arbeit angewendete Extraktion von frischen Blüten mit Petroläther/Aceton 3:2 erfasst nur leicht extrahierbare Farbstoffe. Ein relativ hoher Gehalt an «Carotinoiden» wurde ebenfalls bei *R. foetida* festgestellt; als Copigmente werden die Flavonole Quercetin und Kämpferol genannt, in Übereinstimmung mit [2].

4. *Carotinoide*. β -Carotin, 1,48 mg, $R_f=0,76$ (Hexan), Cochromatographie, UV./VIS.-Spektrum; *Xanthophyll* (Lutein), 2,2 mg, $R_f=0,65$ (Hexan/Aceton 9:1), Cochromatographie, UV./VIS.-Spektrum, Diacetat; *Zeaxanthin*, 4,79 mg, $R_f=0,65$ (Hexan/Aceton 9:1), von Lutein getrennt auf Schicht 1, Cochromatographie, UV./VIS.-Spektrum, Diacetat; *Auroxanthin*, 8,47 mg, $R_f=0,44$ (Hexan/Aceton 9:1), Cochromatographie, UV./VIS.-Spektrum, Diacetat; *Luteoxanthin*, 6,02 mg, $R_f=0,55$ (Hexan/Aceton 8,5:1,5), Diacetat, UV./VIS.-Spektrum, Umlagerung in Auroxanthin; *Violaxanthin*, 2,53 mg, $R_f=0,40$ (Hexan/Aceton 8,5:1), Cochromatographie, UV./VIS. und MS., Diacetat, Umlagerung zu Auroxanthin; *Neochrom*, 1,13 mg, $R_f=0,28$ (Hexan/Aceton 8,5:1), Cochromatographie, UV./VIS.-Spektrum, Diacetat, das noch monosilyliert werden kann.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. C. Hurst, in G. S. Thomas, «The old shrub Roses», Dent, London 1971, p. 88; G. Krüssmann, «Rosen», Parey, Berlin 1974, S. 86; Ann Wylie, Endeavour (dt. Ausgabe) 14, 181 (1955) und hierin zitierte weitere Literatur.
- [2] M. C. Jain, T. R. Seshadri & R. K. Triikka, J. scient. & indust. Res. 30, 77 (1971).
- [3] S. Asen, R. N. Stewart & K. H. Norris, Phytochemistry 11, 1139 (1972).
- [4] J. B. Harborne, 'Comparative Biochemistry of the Flavonoids', Academic Press, New York 1967, p. 154.
- [5] C. H. Eugster, H. Hürlimann & H. J. Leuenberger, Helv. 52, 806 (1969).
- [6] D. Goodfellow, G. P. Moss, J. Szabolcs, Gy. Tóth & B. C. L. Weedon, Tetrahedron Letters 1973, 3925.
- [7] L. Chohnoky, K. Györgyfy, A. Rónai, J. Szabolcs, Gy. Tóth, G. Galasko, A. K. Mallams, E. S. Waight & B. C. L. Weedon, J. chem. Soc. C 1969, 1256.
- [8] L. R. G. Valadon & R. S. Mummery, Phytol (Argentina) 25, 151 (1968).
- [9] D. P. DeVries, H. A. Vankeulen & J. W. DeBruyn, Euphytica (Holland) 23, 447 (1974).
- [10] R. Buchecker, P. Hamm & C. H. Eugster, Helv. 57, 631 (1974).
- [11] a) A. Hager & T. Bertenrath, Planta 58, 564 (1962); b) A. G. Andrewes, Acta chem. scand. B 28, 137 (1974).
- [12] A. McCormick & S. Liaaen-Jensen, Acta chem. scand. 20, 1989 (1966).