

# Über den Farbstoff des Klatschmoahns (*Papaver rhoeas* L.)

Von

L. SCHMID und H. KÖRPERTH

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien

(Eingegangen am 12. 6. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 12. 6. 1936)

Anknüpfend an die Arbeit WILLSTÄTTERS über Mohnfarbstoffe<sup>1</sup> untersuchten L. SCHMID und R. HUBER den Blütenfarbstoff von *Papaver rhoeas* L.<sup>2</sup>; sie fanden darin ein Cyanidin-Diglucosid, das von R. ROBINSON synthetisierte Mekocyanin<sup>3</sup>. Zuzolge ihrer ersten und zweiten Mitteilung<sup>2, 4</sup> ist das Mohnpigment ein Gemenge zweier Farbstoffe. Das von ihnen ausgebildete Trennungsvorverfahren lieferte nur so geringe Mengen des zweiten Farbstoffes, daß die daran geknüpften analytischen Befunde und Aussagen unsicher waren und daher nur mit Vorbehalt mitgeteilt werden konnten. Eine Weiterarbeit an diesem Problem war erst wieder mit neuen Blüten möglich; es standen nun 76 kg zur Verfügung. Die erste Aufgabe war die Ausbildung eines Extraktions- und Trennungsvorverfahrens; die Ausbeute an Farbstoff konnte aber nicht wesentlich verbessert werden. Die frischen Blütenblätter wurden diesmal mit 2% iger methylalkoholischer Salzsäure ausgelaugt. Aus der Rohfällung mit Äther wurde das Mekocyanin mittels Alkohols herausgelöst. In diesem Stadium war der Rohfarbstoff noch von 24,2% Asche begleitet; seine Abtrennung davon erfolgte durch wiederholtes Umfällen aus Methanol mit Äther und aus Methylalkohol durch verdünnte Salzsäure.

Das aschefreie Glucosid ist ein dunkelrotes, violettstichiges, mikrokristallines Pulver. In methylalkoholischer Salzsäure beliebiger Konzentration ist es leicht mit dunkelroter Farbe löslich; etwas schwerer löst es sich in Äthylalkohol. Charakteristisch ist zum Unterschied vom Mekocyanin die sehr geringe Löslichkeit in wäßriger Salzsäure. Aus der wäßrigen Lösung geht der Farbstoff in geringer Konzentration in Amylalkohol. Wohl waren Farbe und Löslichkeit ähnlich dem in 4) beschriebenen Glucosid, doch

<sup>1</sup> Liebigs Ann. Chem. **412** (1917) 231.

<sup>2</sup> Mh. Chem. **57** (1931) 1049.

<sup>3</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **67** (1934) 98.

<sup>4</sup> Mh. Chem. **60** (1932) 285.

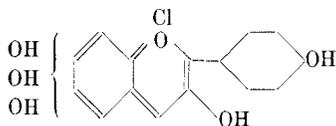
zeigten mehrfache Analysen, daß wir ein davon verschiedenes Produkt in Händen hatten. Daß im Verlauf unserer jetzigen Aufarbeitung infolge längeren Stehens der Rohfällung eine partielle Glucosidspaltung einhergegangen ist, scheint zufolge der bei der Hydrolyse festgestellten Ausbeute wahrscheinlich; jedenfalls zwingt uns das Ergebnis der Glucosidspaltung, die ursprüngliche Glucosidformel aufzugeben. Die saure, sowie noch besser die vorsichtig mit Alkali vollzogene Glucosidspaltung ließen den Farbstoff als komplexes Glucosid erkennen. Die komplex gebundene Säure erwies sich eindeutig als p-Oxy-benzoessäure; der Zucker wurde nach BERTRAND und nach SCHOORL bestimmt und durch Vergärung als Hexose erkannt. Eine Pentose wurde an dem Glucosid dieser Aufarbeitung nicht gefunden. Bei der Hydrolyse lag eine Schwierigkeit darin, daß das Glucosid in konzentrierter Salzsäure schwer löslich ist. Ferner ist bemerkenswert, daß nach der Hydrolyse zwei farbige Komponenten vorlagen; die eine ist in Methylalkohol leicht löslich, während die zweite darin, sowie in den meisten anderen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist. Dieses Verhalten erinnert an die von WILLSTÄTTER am Delphinin<sup>5</sup> und Pelargonin<sup>6</sup> beobachteten Verhältnisse. Das in Methylalkohol lösliche Aglucon „A“ ist ein dunkelrotviolett, kristallines Pulver; das unlösliche Produkt „B“ ist braunrot gefärbt. B ist aus A durch Säureeinwirkung entstanden. Beide sind nach Trocknen im Hochvakuum sehr hygroskopisch. Da bei der Trocknung im Hochvakuum der Halogenwert ständig abnimmt, wurden die Analysenwerte auf Cl-freie Substanz umgerechnet. Bemerkenswert erscheint der geringe Cl-Wert auch des lufttrockenen Aglucons. Die Verbrennungen ergaben für A und B die gleichen Werte und stimmten mit den von SCHMID und HUBER ermittelten sehr gut überein. Hingegen muß die dort<sup>4</sup> gegebene Formel in  $C_{15}H_{12}O_6$  berichtigt werden, da das im Hochvakuum getrocknete Analysenmaterial chlorfrei war, was in den ersten Analysen nicht berücksichtigt wurde. Nach diesen analytischen Untersuchungen ermöglichte ein alkalischer Abbau weiteren Einblick in das Molekül. Die Spaltung wurde in verschiedenen Laugenkonzentrationen ausgeführt; das Reaktionsgemisch wurde durch Natriumbicarbonat jeweils in einen sauren und einen phenolischen Anteil zerlegt. Die saure Fraktion gab bei der Sublimation weiße Kristalle, die nach wiederholtem Umkristallisieren bei 211–213° schmolzen. Die Säure wurde zu-

<sup>5</sup> Liebigs Ann. Chem. **40** (1915) 75.

<sup>6</sup> Liebigs Ann. Chem. **403** (1915) 55.

folge Analyse, Mischprobe, Äquivalentgewichtsbestimmung als p-Oxy-benzoessäure erkannt. Eine weitere Bestätigung wurde durch ihre Überführung in Anissäure, deren Analyse und Mischprobe erbracht. Die Mutterlaugen der Säurekristallisationen zeigten mit Eisenchlorid Grünfärbung, die nach Sodazusatz in rot umschlug. Diese Reaktion ließ wohl auf Protocatechusäure schließen; doch war diese Färbung nur durch sonst unfafßbare Spuren hervorgerufen. Es ist der Hinweis darauf von Interesse, daß PERKIN<sup>7</sup> bei der Kalischmelze des Apigenins und WILLSTÄTTER<sup>8</sup> beim Abbau des Pelargonidins ebenfalls neben der p-Oxy-benzoessäure die Protocatechusäure als Nebenprodukt nachweisen konnten. Trotz weitgehend geänderter Versuchsbedingung konnte kein einheitliches phenolisches Spaltprodukt gefaßt werden. Phloroglucin war nicht einmal durch Farbreaktion nachzuweisen, Dies scheint bemerkenswert, da es keine Schwierigkeit bedeutet, dieses zu isolieren. In einem weiteren Versuch wurde mit Salpetersäure abgebaut, wobei Pikrinsäure und Oxalsäure gefunden wurden.

Den Analysenwerten des Hydrolysats zufolge war nun an mehrere Möglichkeiten einer Anthocyanidinformulierung zu denken: a) an ein Cyanidin, b) an eine Verbindung mit 3 OH-Gruppen im kondensierten Benzolkern, etwa der Art:



c) an 1 Molekül Kristallwasser stark zurückhaltendes Pelargonidin. a) scheidet wegen des Nachweises von p-Oxy-benzoessäure sicher aus. b) ist unwahrscheinlich, da die Analysen besser auf  $C_{15}H_{12}O_6$  als auf  $C_{15}H_{10}O_6$  stimmen. Auffällig ist auch das Ausbleiben der Färbung mit Eisenchlorid an unserem Farbstoff, was bei der Anwesenheit von 3 OH-Gruppen in einem Ring nicht recht verständlich wäre. Wir sind also der in c) ausgesprochenen Meinung, daß die Analysenwerte und der Nachweis von p-Oxy-benzoessäure wohl den Schluß nahelegen, daß das Aglucon ein Pelargonidin mit einem fest gebundenen Molekül Kristallwasser ist. Somit erschienen die Versuchsergebnisse am ehesten mit der Vorstellung vereinbar, daß der zweite Mohnfarbstoff ein komplexes Pelargonidin-Glucosid ist. Wir möchten für ihn den

<sup>7</sup> J. chem. Soc. London 71 (1897) 805.

<sup>8</sup> Liebigs Ann. Chem. 408 (1915) 80.

Namen „Mekopelargonin“ vorschlagen. Das Mekocyanin ist der Farbstoff der Honigmale, während das Mekopelargonin das alleinige Pigment des übrigen Teiles der Blüten ist.<sup>9</sup> Leider stand uns der Farbstoff nicht in genügender Menge zur Verfügung. Dies war für die Kristallisationsversuche und besonders für die Untersuchungen der phenolischen Spaltstücke sehr hindernd, so daß das Problem in dieser Hinsicht offen ist. Die Versuche seien ungeachtet dessen mitgeteilt, da sie doch neues enthalten, was für die künftige Bearbeitung von Nutzen sein kann.

### Experimenteller Teil.

76 kg frische Blütenblätter, in der Umgebung Wiens gesammelt, wurden mit 15 Liter 2% iger methylalkoholischer Salzsäure ausgelaugt, abgepreßt und mit dem dreifachen Volumen Äther gefällt. Die sirupöse Fällung ergab mit drei Liter 2% iger äthylalkoholischer Salzsäure eine feste Ausscheidung. Nach Umfällung aus Methanol mit Äther wurde zur Abtrennung des Mekocyanins zweimal mit 2% iger äthylalkoholischer Salzsäure gewaschen; Rückstand 49·8 g, Aschengehalt 24·2%. Nun wurde mit 300 cm<sup>3</sup> 2% iger Salzsäure ausgezogen, zweimal aus Methanol mit Äther umgefällt und wieder mit 50 cm<sup>3</sup> Salzsäure behandelt; Rückstand 3·7 g, Aschengehalt 0·2%. Nach weiterem zweimaligen Umfällen aus Methylalkohol mit Äther und aus Methanol mit Salzsäure verblieben 2·9 g aschefreies Glucosid. Aus den Wasch- und Fällungsflüssigkeiten konnten noch 1·18 g weniger reines Produkt gewonnen werden. Das lufttrockene Glucosid wurde bei 105° und 0·2 mm getrocknet.

0·3485 g Sbst. verloren 0·0403 g H<sub>2</sub>O.

Gef. H<sub>2</sub>O 11·5.

12·485, 6·220 mg Sbst. : 5·145, 2·580 mg H<sub>2</sub>O und 26·020, 12·985 mg CO<sub>2</sub>.

Gef. C 56·84, 56·93, H 4·61, 4·64.

### Glucosidspaltung.

0·1991 g Substanz wurden in 75 cm<sup>3</sup> 5% iger Salzsäure am Rückflußkühler 10 Stunden gelinde erwärmt. Nun wurde von dem Hydrolysat (0·1304 g) filtriert. Das Filtrat wurde im Extraktor mit Äther erschöpfend ausgezogen. Der Ätherückstand sublimierte bei 0·2 mm und zwischen 150 und 180°. Nach der Ätherextraktion wurden die geringen Mengen gelösten Anthocyanidins zunächst durch Ausschütteln mit Amylalkohol, dann durch Behandeln mit etwas Tierkohle entfernt, der Amylalkohol mit

<sup>9</sup> Im Druck.

Äther fortgewaschen und die klare Flüssigkeit auf Zucker geprüft. In analoger Weise wurden 0'1803, 0'5, 0'5 g hydrolysiert. Zur alkalischen Hydrolyse wurden 0'505 g Glukosid in 12 cm<sup>3</sup> 2-norm. Natronlauge in der Kälte gelöst und unter Luftaustausch 3 Stunden bei 18° stehen gelassen. Nach Ansäuern mit Salzsäure wurde im Extraktor ausgeäthert. Der Ätherrückstand gab bei 0'2 mm und 150—180° ein kristallinisches Sublimat, dessen Vak. Schmp. bei 206—208° lag. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Wasser in der Kapillare stieg der Schmp. auf 211—213°. Mischprobe mit p-Oxy-benzoesäure 212—213°. An die alkalische Hydrolyse wurde eine saure angeschlossen und die Zuckerlösung wie oben vorbereitet. Die Zuckerbestimmung erfolgte nach BERTRAND<sup>10</sup> sowie nach FEHLING-LEHMANN-SCHOORL<sup>11</sup>

0'505 g Sbst.: gaben 0'1866 CuO.

Gef. als Glucose 16'5.

0'1991 g Sbst.: verbrauchten 9'90 cm<sup>3</sup> n/10 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Gef. 16'10.

Analysen von A nach Trocknung bei 105°/0'2 mm:

8'438 mg Sbst. verloren 0'935 mg H<sub>2</sub>O.

Gef. H<sub>2</sub>O 11'09.

6'198 mg Sbst.: 13'600 mg CO<sub>2</sub>, 2'150 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 62'48, H 4'20.

Gef. „ 62'8, „ 4'04.

Analysen von B nach Trocknen bei 105°/0'2 mm:

0'0555 g Sbst.: 0'0076 g H<sub>2</sub>O.

Gef. H<sub>2</sub>O 13'6.

6'676 mg Sbst.: 2'408 mg H<sub>2</sub>O, 15'350 mg CO<sub>2</sub>.

Gef. C 62'71, H 4'3.

#### Alkalischer Abbau.

0'376 g Hydrolysat wurden in 15 cm<sup>3</sup> 15%ige Natronlauge eingetragen und 2 Stunden im Wasserstoffstrom in mäßigem Sieden erhalten. Nach dem Abkühlen wurde angesäuert und im Extraktor mit Äther 24 Stunden extrahiert. Die ätherische Lösung wurde dreimal mit je 3 cm<sup>3</sup> gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung ausgeschüttelt. Dieser Auszug wurde angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand sublimierte bei 150—180°/0'2 mm in weißen Kristallen, nachdem zwischen 130 und 150° Spuren eines Öles übergegangen waren. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Wasser in der Kapillare und Sublimieren bei 150—180°/0'2 mm lag der

<sup>10</sup> Bull. soc. chim. France 35 (1906) 1285.

<sup>11</sup> VAN DER HAAR: Anleitung zum Nachweis von Monosacchariden usw. Berlin: Verlag Bornträger (1920).

Schmp. bei 211—213°. Mischprobe mit p-Oxy-benzoessäure 212 bis 213°.

4'670 mg Sbst.: 1'850 mg H<sub>2</sub>O, 10'247 mg CO<sub>2</sub>.

3'049 mg Sbst.: 2'07 cm<sup>3</sup> n/100 NaOH.

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 60'86, H 4'34, Äquiv.-Gew. 138'05.

Gef. „ 59'62, „ 4'87, „ „ 146'7.

0'018 g Säure wurden in Methanol gelöst und mit ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Da die Methylierung unvollständig war, wurde in 4'3 cm<sup>3</sup> 2 n-NaOH gelöst, mit 1 g Dimethylsulfat am Wasserbad erhitzt und der Ester mit Lauge verseift. Nach Ansäuern und Ausäthern sublimierten bei 125°/0'2 mm weiße Nadeln vom Schmp. 181'5°. Mischprobe mit Anissäure 182—184°.

1'730, 4'408 mg Sbst.: 2'770, 7'020 mg AgJ (PREGL, ZEISEL).

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>.OCH<sub>3</sub>. Ber. OCH<sub>3</sub> 20'4.

Gef. „ 21'15, 20'95.

Die Phenolfraction gab bei 0'2 mm und 130° geringe Mengen eines farblosen Öls, aus dessen Analysen keine sicheren Schlüsse gezogen werden konnten. Energischere Kalischmelzen führten zu keiner besseren Phenolausbeute.

#### Salpetersäure-Oxydation.

0'1944 g Aglucon wurden zunächst in HNO<sub>3</sub> (D = 1'3), dann noch einmal mit solcher von D = 1'4 und schließlich zweimal mit Wasser am Wasserbad eingedampft. Nach Aufnehmen des Abdampfrückstandes in verdünnter NaOH wurde 24 Stunden im Ätherextraktor ausgezogen. Aus der ätherischen Lösung kristallisierten gelbe Nadeln vom Schmp. 266'5—267'5°.

2'133 mg Sbst.: 0'287 cm<sup>3</sup> N (19°, 746 mm). — 4'250 mg Sbst.: 0'682 mg H<sub>2</sub>O, 4'028 mg CO<sub>2</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Na. Ber. N 16'7, C 28'68, H 0'79.

Gef. „ 15'27, „ 28'03, „ 1'83.

Das Pikrat wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure zerlegt und mit Äther erschöpfend extrahiert. Schmp. der aus dem Äther erhältlichen Kristalle 119—121°. Mischprobe mit Pikrinsäure 119—122°; mit KCN gab die Substanz eine intensive rote Färbung (Isopurpursäure-Reaktion).

Die obige alkalische Lösung wurde nun mit Salzsäure angesäuert und mit Äther erschöpfend behandelt. Der Ätherrückstand sublimierte bei 100°/0'2 mm in weißen Kristallen.

4'707 mg Sbst.: 0'953 mg H<sub>2</sub>O, 4'820 mg CO<sub>2</sub>.

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 26'7, H 2'24.

Gef. „ 27'93, „ 2'27.