

Untersuchungen an Blütenextrakten

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)

Seitdem man die Eigenschaften der Blütenfarbstoffe studiert, versucht man durch Farbreaktionen und Ausschüttelungsversuche diese zu unterscheiden und zu erkennen. Bald fand man, daß uns die Natur selbst das schönste Beispiel einer Farbreaktion vorführt, wenn sie uns ein und denselben Farbstoff unter wechselnden Bedingungen in verschiedenen Farbtönen auftreten läßt. Die rote Farbe der Rose, das Blau der Kornblume werden beide vom Cyanin hervorgebracht. Zunehmendes Alter der Blüten und die damit zusammenhängende Änderung der Reaktion des Zellsaftes gehen oft parallel mit Farbänderungen, wie z. B. bei *Myosotis* oder bei *Pulmonaria*. Die Blütenfarbe ist auch weitgehend abgängig von den Ko-Pigmenten. Bekannt ist die Erscheinung, daß Tannin die Farbe des Weines (Önin) nach Blaurot verschiebt; ähnlich wirkt Gallussäure.

Alle diese Beobachtungen hat R. ROBINSON¹ im Verein mit eigenen Versuchen an einheitlichem Material zu einem System ausgebaut, das nach Ausführung einer Reihe von Ausschüttelungen und Farbreaktionen die Möglichkeit bietet, die Farbstoffe schon in den rohen, wäßrigen Blütenauszügen mit weitgehender Sicherheit zu erkennen.

Der Blütenauszug wird mit 1%iger Salzsäure hergestellt und seine Farbe bei Siedehitze beobachtet. Die Farbe ändert sich von gelbrot nach blauviolett in der Reihe Pelargonidin, Päonidin, Cyanidin, Delphinidin.

Die Verteilungszahl gegen Amylalkohol ist bei den Anthocyanen sehr verschieden. Dimonoside mit zwei Hexosemolekülen in 3—5-Stellung und Pentoseglucoside mit einer Biose aus Pentose und Hexose werden nicht aufgenommen. Rhamnoglucoside mit einem Disaccharid aus Rhamnose und Hexose werden nur zum

¹ R. ROBINSON: *Biochem. J.* 25 II. (1931) 1687; 26 II. (1932) 1647.

Teil, Monoglucoside mit einer Hexose etwas besser aus salzsaurer Lösung von Amylalkohol aufgenommen. „Komplexe“ Glucoside, das sind solche, welche eine organische Säure esterartig gebunden enthalten, zeigen eine hohe Verteilungszahl. Spaltet man diese Säure ab, so sinkt die Verteilungszahl fast immer auf Null. Die Abspaltung der Säure erreicht man durch Einwirkung von Alkali auf die luftfreie Farbstofflösung.

Eine Reinigung der rohen Blütenextrakte, die man z. B. bei der Prüfung auf komplexe Anthocyane vornehmen soll, kann man durch Ausschütteln des Farbstoffes mit Amylalkohol, Butylalkohol oder Zyklohexanon versuchen. Aus dem organischen Lösungsmittel läßt sich der Farbstoff mit Petroläther wieder in die wäßrige Salzsäure zurückführen.

Ebenso wichtig wie die Prüfung der ursprünglichen Blütenextrakte ist die Untersuchung der Hydrolysate. Zu deren Bereitung kocht man den rohen Auszug $\frac{1}{2}$ Minute mit dem halben Volumen konz. Salzsäure. Mit der so bereiteten Lösung werden vier Versuche ausgeführt. 1. Man schüttelt mit Amylalkohol aus,

Tabelle I.
Reaktionen der Anthocyanidine.
(nach R. ROBINSON)

	Amylalkohol Na-Acetat	Cyanidin- Reagens	Delphinidin- Reagens	Oxydation
Pelargonidin	violettrot keine Änderung mit FeCl_3	weitgehend extrahiert	vollkommen extrahiert	nicht zersetzt
Cyanidin	rotviolett mit FeCl_3 blau	erteilt rosen- rote Farbe	nicht voll- ständig extra- hierbar	leidlich be- ständig
Malvidin	mehr blaues Violett als Cyanidin. Durch FeCl_3 nicht geändert	wird nicht extrahiert	vollkommen extrahiert	weitgehend beständig
Petunidin	violett-blau mit FeCl_3 rein blau	nicht extra- hiert	weniger als Cyanidin	wird zersetzt
Delphinidin	mit Na-Acetat allein blau	nicht extra- hiert	nicht extra- hiert	wird zersetzt

Tabelle

	Glucosid			
	Farbe der Lösung	Löslichkeit in Amylalkohol	Färbung mit Na-Acetat	Färbung mit Soda
Lamium maculatum (Taubnessel)	rot	sehr wenig	rotviolett	verd.: violett konz.: blau
Polygala amara (Kreuzblume)	rot	nicht extrahierbar	blau	verd.: blau konz.: grün
Papaver rhoeas helle Blütenteile	zinnoberrot	wenig	weinrot	rotviolett + NaOH blau
Papaver rhoeas Honigmale	dunkelrot	nicht extrahierbar	rotviolett	verd.: rotviol. konz.: blau
Delphinium consolida (Feldrittersporn)	violettrot	nicht	rein blau	verd.: violett konz.: blau
Corydalis cava (Lerchensporn)	rot	nicht extrahierbar	rotviolett	verd.: violett konz.: braun (mit Aceton grüne Fluoreszenz)
Anemone hepatica (Leberblümchen)	rot	nicht	violett	verd.: violett konz.: blau
Muscari racemosum (Traubenhyazinthe)	violettrot	ziemlich gut	violett	blau
Lathyrus vernus (Platterbse)	violettrot	sehr wenig	violett	blau
Salvia pratensis (Wiesensalbei)	violettrot	ziemlich gut	blau	verd.: violett konz.: blau
Symphytum officinale (Schwarzwurz)	rot	nicht	rotviolett	verd.: violett konz.: blau

II.

Aglukon			
Amylalkohol Na-Acetat Eisenchlorid	Cyanidinreagens	Delphinidin- reagens	Oxydation
rotviolett bleibt unverändert	gut extrahierbar	gut	nicht angegriffen
violett, mit FeCl ₃ blau	sehr wenig	nicht extrahierbar	wird angegriffen
rotviolett, bleibt mit FeCl ₃ unverändert	gut	gut	nicht angegriffen
rotviolett, mit FeCl ₃ blau	ziemlich gut	gut	leidlich beständig
violett, dann blau	nicht	nicht	wird zersetzt
rot, mit FeCl ₃ blau	sehr wenig	teilweise	leidlich beständig
violett, mit FeCl ₃ blau	nicht	nicht vollständig	leidlich beständig
rotviolett, mit FeCl ₃ blau	nicht	nicht	wird etwas angegriffen
violett, bleibt mit FeCl ₃ unverändert	wenig	ziemlich gut	nicht angegriffen
violett, mit FeCl ₃ unverändert	nicht	sehr gut	wird angegriffen
rotviolett, mit FeCl ₃ unverändert	nicht	ziemlich gut	wird nicht angegriffen

setzt Natriumacetat und dann Eisenchlorid zu. 2. Ausschüttelung mit „Cyanidinreagens“, das ist eine Mischung von 1 Volumen Zyklohexanol und 5 Volumen Toluol. 3. Ausschüttelung mit Delphinidinreagens, das ist eine 5%ige Pikrinsäurelösung in einer Mischung von einem Volumen Amylälthyläther und 4 Volumen Anisol. 4. Oxydationsversuch; die Lösung wird mit Luft fest geschüttelt und die Hälfte ihres Volumens 10%ige Natronlauge zugesetzt; gleich darauf wird mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und mit Amylalkohol ausgeschüttelt. Wird der Farbstoff durch Sauerstoff angegriffen, so ist die Farbe der amyalkoholischen Schicht heller.

Auch das Anthocyanidin wird mit Vorteil vor den Ausschüttelungsversuchen gereinigt. Hierzu wird es in Amylalkohol aufgenommen; für Anthocyanidine ist die Verteilungszahl gegen Amylalkohol stets gleich 100. Sodann setzt man wäßrige, 1%ige Salzsäure und so viel Petroläther hinzu, bis der Farbstoff wieder in die wäßrige Schicht übergeht. Das Ergebnis von Ausschüttelungsversuchen an bekannten und definierten Farbstofflösungen ist in Tafel I nach R. ROBINSONS Angaben zusammengestellt. Die zweite und dritte Tabelle bringen die Resultate unserer Untersuchungen von Blütenauszügen, die mit 1%iger Salzsäure bereitet waren:

Tabelle III.

Anemone hepatica (Leberblümchen)	enthält	{ Cyanidindiglucofid Cyanidindiglucofid Cyanidindiglucofid
Corydalis cava (Lerchensporn)	„	
Papaver rhoeas L. (Klatschmohn) Honigmale	„	
Papaver rhoeas L., hellere Blütenteile	„	{ komplexes Pelargonidin- glucofid Pelargonidinindiglucofid
Symphytum officinale (Schwarzwurz)	„	
Lamium maculatum (Taubnessel)	„	{ Pelargonidinrhannoglu- cofid Pelargonidinrhannoglu- cofid
Lathyrus vernus (Platterbse)	„	
Polygala amara (Kreuzblume)	„	Petunidindiglucofid
Delphinium consolida (Feldrittersporn)	„	{ Delphinidinindiglucofid Glucofid des Delphini- dins bzw. seines Me- thyläthers Komplexes methyliertes Delphinidinglucofid
Muscari racemosum (Traubenhyazinthe)	„	
Salvia pratensis (Wiesensalbei)	„	