

- ¹⁵ H. Marschner and Ch. Schimansky, Z. Pflanzenernähr., Bodenkunde **128**, 129 [1971].
¹⁶ M. G. Pitman, Austral. J. biol. Sci. **25**, 905 [1972].
¹⁷ M. G. Pitman, U. Lüttge, A. Läuchli, and E. Ball, J. exp. Bot., in press.
¹⁸ R. J. Ellis and I. R. MacDonald, Plant Physiol. **46**, 227 [1970].
¹⁹ R. F. M. Van Steveninck and M. E. Van Steveninck, Physiol. Plantarum [Copenhagen] **27**, 407 [1972].
²⁰ D. A. Baker, Planta **83**, 390 [1968].
²¹ E. A. C. MacRobbie, J. exp. Bot. **20**, 236 [1969].
²² R. K. Hodges, R. T. Leonard, C. E. Bracker, and T. W. Keenan, Proc. nat. Acad. Sci. USA **69**, 3307 [1972].
²³ F. T. Addicott and J. L. Lyon, Annu. Rev. Plant Physiol. **20**, 139 [1969].

Ketocarotinoide in den Früchten von *Lonicera webbiana* und *Lonicera ruprechtiana*

Ketocarotinoids of the Berries from *Lonicera webbiana* and *Lonicera ruprechtiana*

Anna-Katharina Rahman und Kurt Egger

Botanisches Institut, Universität Heidelberg

(Z. Naturforsch. **28 c**, 434–436 [1973]; eingegangen am 11. April 1973)

Ketocarotinoids, pigments of caprifoliaceae, *Lonicera*

The main pigments of red *Lonicera* berries are Rhodoxanthin and two hitherto unknown ketocarotinoids named Loniceraxanthin and Webbixanthin. The structural formula for Loniceraxanthin is established (2) and for Webbixanthin a structural formula is discussed (3).

Rote *Lonicera*-Früchte können klar durchscheinend rot oder opalisierend erscheinen: Im ersteren Falle wird die Färbung durch Anthocyane, im zweiten durch Carotinoide hervorgerufen. Bis jetzt sind nur orange gefärbte Früchte von *Lonicera*-Arten untersucht worden, die Zeaxanthin als Hauptpigment enthalten¹.

Wir haben nun die Ketocarotinoide der rot gefärbten Früchte von *Lonicera webbiana* und *Lonicera ruprechtiana* isoliert; beide Arten stimmen weitgehend überein*.

Experimentelles

Im Verteilungs-Dünnschichtchromatogramm² auf Zellulosedünnschichten, die mit Triglyceriden (Öl) imprägniert sind, und mit dem Fließmittel MeOH : Aceton : Wasser = 10 : 2 : 1 erkennt man neben unübersichtlichen Spuren von Begleitpigmenten drei Hauptzonen I–III, die violettrot (I), R_f 0,35, orangerot (II), R_f 0,45, und gelb (III), R_f 0,75, erscheinen und in mehr oder weniger vergleichbaren Mengen vorliegen, wobei I für die Farbe der Beeren ausschlaggebend sein dürfte.

Trägt man nicht den Urextrakt, sondern eine verseifte Probe auf, so ist II restlos verschwunden. Bei

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Egger, Botanisches Institut, Universität Heidelberg, D-6900 Heidelberg 1, Hofmeisterweg 4.

* Herrn Dr. Schölch danken wir für die Bestimmung der *Lonicera*-Arten.

der Aufarbeitung ist daher Vorsicht geboten und Alkali auszuschließen.

Trennung der Pigmente: Mit Rücksicht auf II, das gegen Kieselgel, MgO, ZnCO₃ u. ä. nicht stabil ist, wurde über Zellulosepulversäule (MN 300) mit PÄ-CCl₄-Gemischen getrennt. Man erhält neben zahlreichen Mischfraktionen reines I in großer und II in kleiner Menge. III liegt noch unrein vor und kann über eine ZnCO₃-Säule vollends rein erhalten werden. Die zahlreichen Nebenpigmente werden verworfen.

Ergebnisse

Pigment 1 (Rhodoxanthin): Das violettrote Pigment hat das Spektrum des Rhodoxanthins. Es stimmt im Chromatogramm mit Rhodoxanthin aus Eibenbeeren überein und liegt wie dieses als Gemisch dreier Isomeren (wohl *cis-trans*) vor, die auf Zellulose und Polyamid knapp voneinander getrennt werden und etwas farbverschieden sind. Mit NaBH₄ läßt es sich reduzieren, wobei man ein Zwischen- und Endprodukt erhält.

Das erste ist mit Eschscholtzxanthin identisch, das zweite mit Eschscholtzxanthin. Beweisend ist vollends die Überführung in Zeaxanthin über das Dihydro-rhodoxanthin, das durch Reduktion mit Zinkstaub in Pyridin und Eisessig zugänglich ist³ (siehe Reaktionsschema).

Pigment 2 (Loniceraxanthin): Dieser Farbstoff ist im verseiften Extrakt nicht mehr enthalten. Wir



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

ließen daher auf reines **2** zunächst starkes Alkali einwirken. Dabei wird die Farbe vertieft und **2** wandelt sich praktisch momentan quantitativ in Rhodoxanthin um. Nur gegen Pyridin, stark verdünntes NH_3 und Natriumacetat ist es einigermaßen stabil. Auf Säulen von MgO , MOOH_2 und MgCO_3 wird es gleichfalls in Rhodoxanthin umgewandelt.

Bringt man **2** aber in schwache oder starke Säure, so erweist es sich ebenfalls als labil. Auch hier wird es sofort in Rhodoxanthin verwandelt, wobei bereits 0,02 N HCl ausreicht. Dies schließt Versuche zur Ätherbildung in sauren Alkoholen aus.

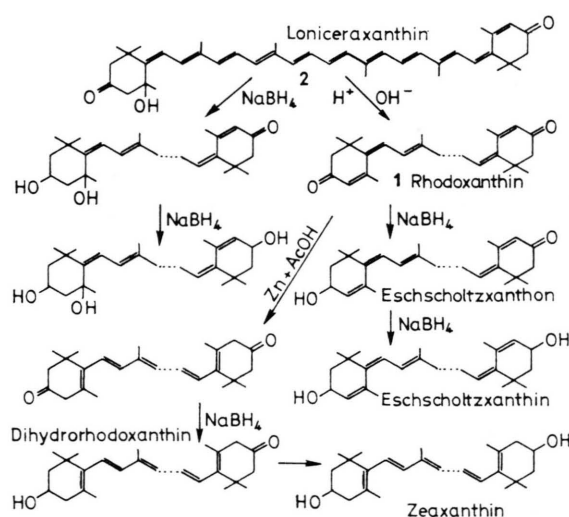
Da **2** polarer ist als Rhodoxanthin, ist eine leicht abspaltbare Gruppe im Molekül zu erwarten, wobei zunächst an eine OH-Gruppe zu denken ist. Diese müßte sich entweder acetylieren oder mindestens silanieren lassen. Mit Acetanhydrid in Pyridin bei 40 °C während ca. 2 Stdn. ist jedoch kein Acetat zu erhalten, dagegen ergibt sich mit Trimethylchlorsilan eine Reaktion; das Produkt zeigt einen Polaritätsverlust, der einem Silanierungsschritt entspricht. Es ist also mit einer tertiären OH-Gruppe zu rechnen. Die Farbe und das Spektrum weisen auf mindestens eine Ketogruppe in Konjugation hin. Wir haben daher als nächstes das Verhalten von **2** gegen NaBH_4 in Äthanol geprüft. Hier liegt unvermeidlich alkalische Reaktion vor, die wohl die Ursache für Eschscholtzanthin ist, das auf dem Umweg über Rhodoxanthin entsteht, wenn länger als 5 min und bei Temperaturen über 20 °C reduziert wird.

Außerdem aber entstehen zwei polarere Produkte, eines das noch die selbe Farbe hat wie **2**, dessen R_f -Erhöhung dem Übergang einer Ketogruppe in eine OH-Gruppe entspricht, und ein zweites, gelbes, das offenbar nochmals eine CO-Gruppe verloren hat, die in Konjugation zum chromophoren System stand.

Das Spektrum von **2** und seinen Reduktionsprodukten lassen Schlüsse auf das chromophore System

zu. **2** selbst hat ein mit Echinenon fast identisches Spektrum, während Eschscholtzanthin bereits längerwellig absorbiert. Das Reduktionsprodukt liegt zwischen Dihydrocanthaxanthin und Eschscholtzanthin. Es scheint also eine Retrostruktur vorzuliegen, der gegenüber Eschscholtzanthin eine Doppelbindung fehlt. Die Abspaltung der labilen tertiären OH-Gruppe fügt diese Doppelbindung ein; die beiden Ketogruppen haben also offenbar schon die Lage derjenigen des Rhodoxanthins. Für eine tertiäre OH-Gruppe kommen 5 und 6 in Frage, aber nur die Stellung 5 ergibt das geforderte chromophore System (vgl. Tab. I).

Die Eigenschaften führen zur Strukturformel **2**:



Pigment 3 (Webbiaxanthin): Webbiaxanthin ist von gleicher Polarität wie Violaxanthin. Überraschenderweise läßt es sich aber nicht acetylieren, primäre und sekundäre OH-Gruppen fehlen also. Ebenso fehlen ungehinderte Epoxidgruppen, da das Pigment gegen dil. HCl beständig ist. In Methanol/HCl tritt keine Ätherbildung ein, es fehlen also reaktionsfähige allylständige OH-Gruppen. Dagegen wird ein Disilyläther erhalten, was auf zwei nicht-allylständige tertiäre Hydroxyle hinweist.

Das Spektrum entspricht in Form und Lage in etwa dem des Violaxanthins. Die Polarität ist höher, als für zwei OH-Gruppen zu erwarten ist. Wenn nicht eine Kettenverkürzung (Apo-Carotinal) vorliegt, so müssen weitere O-Funktionen vorhanden sein.

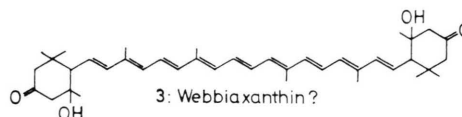
Das Pigment reagiert tatsächlich mit NaBH_4 , wobei ein Gemisch von drei Substanzen hoher Polarität

Tab. I. Die Absorptionsmaxima. Alle Spektren wurden in Äther gemessen, nur Eschscholtzanthin in Äthanol.

Pigment	[nm]
Rhodoxanthin (1)	483
Eschscholtzanthin	472–3
Eschscholtzanthin	446, 465, 469
Loniceraxanthin (2)	465
(2), 1. Reduktionsstufe	462–5
(2), 2. Reduktionsstufe	425, 454, 484
Echinenon	464–5
Dihydrocanthaxanthin	423, 448, 471
Webbiaxanthin (3)	415, 438, 467

entsteht (polarer als Neoxanthin), die sich nun alle zweifach acetylieren und anschließend noch zweifach silanieren lassen. Es scheint sich also um Isomere zu handeln, die bei der Reduktion erst entstehen, d. h. die neu entstehenden OH-Gruppen scheinen zu den schon vorhandenen tertiären nun verschiedenen Positionen einnehmen zu können, was die Dreizahl der Isomeren erklären würde (*cis-cis*, *cis-trans*, *trans-trans*). Diese Reaktionen und Eigenschaften lassen sich in eine allerdings noch hypothetische Struktur-

formel fassen, die als Grundlage für weitere Analysen dienen kann:



Unter den Nebenpigmenten finden sich weitere z. T. labile Ketopigmente.

¹ T. W. Goodwin, Biochem. J. **51**, 458 [1952].

² K. Egger, Planta **58**, 664 [1962].

³ P. Karrer u. U. Solmssen, Helv. chim. Acta **18**, 477 [1935].

Isochrysophanol-8-methyläther und 5-Hydroxydigitolutein, zwei neue Anthrachinone aus *Digitalis viridiflora**

Isochrysophanol-8-methyl-ether and 5-Hydroxydigitolutein, Two New Anthraquinones
from *Digitalis viridiflora* *

Sedat Imre

Pharmazeutische Fakultät der Universität Istanbul, Türkei

(Z. Naturforsch. **28 c**, 436—439 [1973]; eingegangen am 3. April 1973)

Digitalis viridiflora, Scrophulariaceae, anthraquinones

Digitolutein and two new anthraquinones were isolated from the roots of *Digitalis viridiflora*. The chemical structure of the new anthraquinones (V_7 , V_8) was established to be isochrysophanol-8-methyl-ether and 5-hydroxydigitolutein by IR, NMR and mass spectra and by comparison with synthetic sample (V_7). The drug contains ten minor pigments besides these major pigments.

Über die Anthrachinon-Farbstoffe aus den Blättern von *Digitalis viridiflora* haben wir in früheren Mitteilungen berichtet¹⁻³. Es wurde nachträglich festgestellt, daß auch die Wurzeln der Pflanze Anthrachinon-Pigmente enthalten, die sich sowohl in qualitativer als auch in quantitativer Hinsicht von den Blattfarbstoffen unterscheiden. Nachfolgend berichten wir über die Isolierung und Identifizierung von drei Hauptpigmenten der Wurzeln, bei denen es sich um Digitolutein und zwei bisher unbekannte natürliche Anthrachinone handelt.

Ergebnisse

Nach einer Vortrennung des methanolischen Wurzelextraktes an Kieselgel, wurden in den Fraktionen

Sonderdruckanforderungen an Dozent Dr. S. Imre, Pharmazeutische Fakultät der Universität Istanbul, Beyazit-Istanbul, Türkei.

* VI. Mitt. über Flavon- und Anthrachinon-Farbstoffe der *Digitalis*-Arten.

durch Polyamid-DC insgesamt 13 Anthrachinon-Pigmente nachgewiesen, die gruppenweise aufgetrennt waren. Sie wurden mit den Laborbezeichnungen von V_1 bis V_{13} gekennzeichnet. Drei von denen, V_7 , V_8 und V_{11} sind die Hauptpigmente, die übrigen zehn Farbstoffe sind in Spuren Mengen vorhanden (Nebenpigmente), so daß sie zum Teil chromatographisch, ohne eine Vortrennung schwer oder nicht zu erkennen sind. Die Hauptpigmente wurden aus den entsprechenden Fraktionen, die mehr oder weniger Nebenpigmente enthielten, durch präparative Dünnschicht- und Säulen-Chromatographie in reiner und kristalliner Form isoliert. Bei der chromatographischen Kontrolle zeigten die Substanzen V_7 und V_8 keine Ähnlichkeit mit den bekannten *Digitalis*-Anthrachinonen. Das V_{11} verhielt sich dagegen wie das Digitolutein.

Der gelbe Farbstoff V_7 ist in Sodalösung unlöslich und schmolz bei 190—192 °C. Sein IR-Spek-