

## Bildung von Naringenin bei der Reife von Tomaten

### Formation of Naringenin in Ripening Tomatoes

Helmut Schmidtlein und Karl Herrmann

Lehrstuhl für Lebensmittelchemie der Technischen Universität Hannover

(Z. Naturforsch. **30 c**, 549 [1975]; eingegangen am 14. April/13. Mai 1975)

Tomatoes, Naringenin, Flavanones, Ripeness

Naringenin (5,7,4'-trihydroxy-flanon), occurring only in the skin of tomatoes, is formed when the fruit begins to colour red.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über flavonoide Inhaltsstoffe von Obst und Gemüse<sup>1-5</sup> befaßten wir uns auch mit dem Naringenin in Tomaten (*Lycopersicon esculentum* Mill.). Es wurde erstmals von Wu und Burrell<sup>6</sup> aus den Fruchtschalen dreier US-Tomatensorten in Mengen von 0,38–0,57%, bezogen auf lufttrockene Schalen, isoliert und kristallisiert gewonnen. In der geschälten Frucht konnte es indessen nicht nachgewiesen werden. Später wurde das Vorkommen des Naringenins in Tomaten papierchromatographisch bestätigt<sup>7</sup>.

Naringenin (5,7,4'-Trihydroxyflanon) haben wir ebenfalls aus Tomaten isoliert. Hierzu wurde ein wäßriger Extrakt aus 500 g Fruchtschalen (von 15 kg Tomaten der Sorte „Haubners Vollendung“) über Polyamidsäulen (5 × 30 cm) vorgereinigt, das methanolische Eluat nach Überführung in wäßrige Lösung mit Petroläther gereinigt, das enthaltene Naringenin bei pH 3,3 mit Essigester ausgezogen und über eine Kieselgel-Säule (3 × 100 cm) mit dem Eluens Dichlormethan – Eisessig – Wasser (2 + 1 + 1, v/v/v, untere Phase) abgetrennt und gereinigt. Die Identifizierung erfolgte durch Mischschmelzpunkt (249–252 °C, UV-Spektren nach Standardmethoden<sup>8</sup> sowie IR- und Massen-Spektrum.

Naringenin ist in der grünen Frucht auch in Spuren noch nicht vorhanden und wird erst bei der Ausfärbung der Tomaten gebildet. Die Biosynthese des Naringenins beginnt zusammen mit der Bildung der roten Tomatenfarbstoffe sehr schnell abzulaufen und erreicht in kurzer Zeit ihr Maximum. In grü-

nen, schwach roten Früchten („Haubners Vollendung“) ermittelten wir 12 mg, in hellroten 40 mg, in reifen roten 40 mg und in überreifen 23 mg Naringenin pro kg Frischgewicht. Damit betrug der Naringeningehalt, bezogen auf Trockenmasse, 195 bzw. 690 bzw. 700 bzw. 415 mg/kg bei einem Trockensubstanzgehalt von 6,3 bzw. 5,8 bzw. 5,7 bzw. 5,5% und einem Durchschnittsgewicht von 57,5 g bzw. 53,7 g bzw. 64,9 g bzw. 57,3 g pro Frucht. Der leichte Abstieg, wenn die Frucht weich und überreif wird, scheint mit dem Abbau des Fruchtgewebes in Zusammenhang zu stehen.

Ein gleiches Ergebnis wurde mit anderen Sorten erzielt. So erhielten wir in reifen Früchten der Sorte „Ronald V“ (Gewächshaus) 33; „Ronald V“ (Freiland) 42 und „Extase“ 29 mg Naringenin/kg Fruchtfrischgewicht, während grüne Tomaten nicht eine Spur Naringenin aufweisen.

Auch können wir bestätigen, daß Naringenin ausschließlich in der Schale der Früchte lokalisiert ist. Fruchtschalen von „Haubners Vollendung“ enthielten 615 mg Naringenin/kg frischer Schalen, während Fruchtfleisch und Samen frei von Naringenin waren. Andere bekannte Flavanone und Flavanon-3-ole wurden von uns nicht nachgewiesen; wegen der Flavonole siehe Wöldecke u. Herrmann<sup>4</sup>. In anderen deutschen Gemüsearten fanden wir weder einen Hinweis auf Naringenin noch auf andere Flavanone.

Die quantitative Bestimmung des Naringenins erfolgte in Anlehnung an eine ursprünglich für Phenolsäuren<sup>9</sup> ausgearbeitete chromatographisch-UV-spektrometrische Methode [Vorreinigung über eine Polyamidsäule, dünnsschichtchromatographische Trennung auf Kieselgel G-Platten mit Dichlormethan – Eisessig – Wasser (2 + 1 + 1, v/v/v, untere Phase),  $R_F = 0,59$ ]. Einer Extinktion von 0,500 entspricht 0,71 mg Naringenin/100 ml Methanol. Naringenin gibt beim Besprühen mit 1-prozentiger methanolischer  $\text{FeCl}_3$ -Lösung eine rotviolette Färbung und beim nacheinander Besprühen mit  $\text{NaBH}_4$ - und  $\text{AlCl}_3$ -Lösung und nachfolgendem Erhitzen auf 120 °C eine rote Färbung<sup>10</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir herzlich für die gewährte Unterstützung, dem Institut für Gemüsebau der Technischen Universität Hannover (Prof. Dr. Krug) für den Anbau der Tomaten.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Herrmann, Technische Universität Hannover, Lehrstuhl für Lebensmittelchemie, D-3000 Hannover, Wunstorfer Str. 14.

<sup>1</sup> W. Wildanger u. K. Herrmann, Z. Lebensm.-Unters. Forsch. **151**, 103 [1973]; **152**, 134 [1973].

<sup>2</sup> H.-D. Mosel u. K. Herrmann, Z. Lebensm.-Unters. Forsch. **154**, 6, 324 [1974].

<sup>3</sup> M. Wöldecke u. K. Herrmann, Z. Lebensm.-Unters. Forsch. **155**, 151 [1974]; **156**, 153 [1974].

<sup>4</sup> M. Wöldecke u. K. Herrmann, Z. Lebensm.-Unters. Forsch. **155**, 216 [1974].

<sup>5</sup> H. Stöhr u. K. Herrmann, Z. Lebensm.-Unters. Forsch. **158** [1975], im Druck.

<sup>6</sup> M. Wu u. R. C. Burrell, Arch. Biochem. Biophys. **74**, 114 [1958].

<sup>7</sup> N. Rivas u. B. S. Luh, J. Food Sci. **33**, 358 [1968].

<sup>8</sup> T. J. Mabry, K. R. Markham u. M. B. Thomas, The Systematic Identification of Flavonoids, Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1970.

<sup>9</sup> H. Schmidtlein u. K. Herrmann, J. Chromatogr. **1975**, im Druck.

<sup>10</sup> B. H. Koeppen, J. Chromatogr. **18**, 604 [1965].

