

Pflanzenfarbstoffe XLIII ¹⁾. Zur Kenntnis der Carotinoide der Blüten

von P. Karrer und A. Notthafft.

(26. VIII. 32.)

Die Untersuchungen der Carotinoide aus gelben Blüten haben in der letzten Zeit mehrere neue Erkenntnisse gefördert. So wurde von R. Kuhn und Mitarbeitern in *Viola tricolor* das Violaxanthin²⁾, in den Blüten des Löwenzahns das Taraxanthin³⁾ entdeckt, und L. Zechmeister⁴⁾ isolierte aus den braungelben Calendulablüten Lycopin, welches vorher nur in Früchten aufgefunden worden war.

Zahlreiche andere gelbe Blumen enthalten nach Untersuchungen von R. Kuhn und A. Winterstein⁵⁾ Xanthophyll-ester, so diejenigen von *Arnica montana*, *Cheiranthus Sennoneri*, *Doronicum Pardalianches*, *Helenium autumnale*, *Helenium grandicephalum*, *Heliopsis scabrae major*, *Heliopsis scabrae cinniaeflorae*, *Narcissus pseudonarcissus*, *Silphium perfoliatum*, *Tagetes aurea*, *Tagetes patula nana* und *Tropaeolum majus*. Es scheint indessen, dass der Nachweis des Xanthophylls in manchen dieser Blüten nur spektroskopisch erbracht wurde. Aus *Tagetes grandiflora* und anderen Tagetesarten, aus *Helenium autumnale*, *Rudbeckia Neumannii*, *Helianthus annuus* ⁶⁾ ⁷⁾ und *Tropaeolum* wurde es isoliert⁷⁾.

Wir selbst haben ebenfalls verschiedene gelbe Blüten bezüglich des Vorkommens von sauerstoffhaltigen Carotinoiden geprüft. Da aber der spektroskopische Nachweis allein immer mit gewissen Unsicherheiten verbunden ist, teilen wir nur jene Fälle mit, in denen es gelungen ist, die Pigmente krystallisiert abzuscheiden.

Xanthophyll wurde aus Blüten von *Caltha palustris* L., *Trollius europaeus* L. und *Ranunculus arvensis* L. isoliert, ferner neben Violaxanthin aus *Tragopogon pratensis* L. (Subspezies *orientalis*); Violaxanthin konnte aus *Tragopogon pratensis*, *Laburnum* und *Sinapis officinalis* erhalten werden. Über das Vorkommen von Taraxanthin in *Tussilago farfara* wurde früher berichtet⁸⁾.

¹⁾ XLII. Mitteilung, *Helv.* **15**, 1158 (1932).

²⁾ *B.* **64**, 326 (1931).

³⁾ *Z. physiol. Ch.* **200**, 108 (1931).

⁴⁾ L. Zechmeister und L. v. Chohnoky, *Z. physiol. Ch.* **208**, 26 (1932).

⁵⁾ *Naturwiss.* **1930**, 754.

⁶⁾ L. Zechmeister und P. Tuzson, *B.* **63**, 3203 (1930).

⁷⁾ R. Kuhn, A. Winterstein und E. Lederer, *Z. physiol. Ch.* **197**, 141 (1931). — L. Zechmeister und P. Tuzson, *B.* **63**, 3203 (1930).

⁸⁾ P. Karrer und R. Morf, *Helv.* **15**, 863 (1932).

Alle erwähnten Carotinoide liegen in den Blüten in veresterter Form vor. Sie sind nicht die einzigen, wohl aber die in überwiegender Menge in den betreffenden Blüten auftretenden Pigmente. Die meisten gelben Blumen enthalten u. a. auch etwas Carotin.

Als neues Vorkommen des Lycopins in Blüten ist dasjenige in *Dimorphoteca aurantiaca* (dunkelorange) erwähnenswert; ferner fanden wir, dass die hellgelben *Calendula*-arten kein (oder höchstens Spuren) Lycopin produzieren, während die gelbroten, dunkeln Varietäten, wie *Zechmeister* nachwies¹⁾, dieses Pigment reichlich führen. Es zeigt sich durch diese Beispiele erneut, wie verschieden die Pigmentskala bei botanisch sich nahestehenden Arten sein kann.

Senecio Doronicum L. (Gemswurz) enthält als Hauptpigment Zeaxanthin, welches sich daraus leicht krystallisiert gewinnen lässt; vielleicht kommen daneben Spuren anderer Phytoxanthine vor. Dem Zeaxanthin war man bisher in Blüten nicht begegnet; es tritt indessen als Blütenpigment ebenfalls auf, ist also nicht auf Früchte beschränkt. Ausser Fucoxanthin, Capsanthin, Bixin und Azafrin sind jetzt alle Carotinoide in Blüten nachgewiesen.

Die Carotinoide sind aber keineswegs für gelbe Blüten typisch. Wir finden sie auch in manchen blauen, violetten und roten. So enthalten violettblaue Wicken (Maroon „Kastanienbraun“) Lycopin (spektroskopisch nachgewiesen). Über die Carotinoidpigmentierung nicht gelber Blumen soll später eingehender berichtet werden.

R. Kuhn²⁾ hat vor einiger Zeit den Vorschlag gemacht, das Blattxanthophyll in „Lutein“ umzutaufen und die sauerstoffhaltigen Pigmente der Carotinreihe allgemein als „Xanthophylle“ zu bezeichnen. Abgesehen von historischen Erwägungen — der Name Xanthophyll wurde schon von *Berzelius* für das „Blattgelb“ geprägt — erregt dieser Vorschlag auch sonst Bedenken. Es ist nicht üblich, den Namen eines Stoffes, welcher als Gemisch erkannt wurde (Lutein), auf eine unter anderer Bezeichnung lange bekannte, vielleicht einheitliche Substanz (Xanthophyll) zu übertragen. Auch werden Verwechslungen dadurch erleichtert, wie ein Blick auf die neueste Literatur erkennen lässt.

Wir möchten die Bezeichnung Xanthophyll für das aus dem grünen Blatt isolierte Carotinoid $C_{40}H_{56}O_2$ beibehalten und schlagen vor, die sauerstoffhaltigen Pigmente der Carotinreihe (mit 40 C-Atomen) als Phytoxanthine zu benennen. Sie werden so durch einen bisher nicht verwendeten Ausdruck zusammengefasst, in dem ein Teil ihrer eigenen Namen enthalten ist (Xantho-phyll, Zeaxanthin, Viola-xanthin, Tara-xanthin, Fuco-xanthin) und gleichzeitig wird damit auf den Ort ihrer Bildungsstätte, die Pflanzen, hingewiesen.

¹⁾ L. Zechmeister und L. v. Cholnoky, Z. physiol. Ch. **208**, 26 (1932).

²⁾ Z. physiol. Ch. **197**, 141 (1981).

Xanthophyll in	Violaxanthin in	Taraxanthin in	Lycopin in	Crocin in
Taraxacum officinale ¹⁾ Tagetes grandiflora ²⁾ Helenium autumnale ²⁾ Rudbeckia Neumannii ²⁾ Helianthus annuus ²⁾ ³⁾ Caltha palustris ⁴⁾ Trollius europaeus ⁴⁾ Ranunculus arvensis ⁴⁾ Tragopogon pratensis ⁴⁾ Tropaeolum ⁵⁾	Viola tricolor ⁵⁾ Tragopogon pratensis ⁴⁾ Laburnum ⁴⁾ Sinapis officinalis ⁴⁾ Calendula officinalis ⁶⁾	Taraxacum officinale ⁶⁾ Tussilago farfara ⁷⁾	Calendula officinalis ⁸⁾ Dimorphoteca aurantiaca (Dunkelgelb) ⁴⁾	Cedrela toona Roxb. ⁹⁾ ¹⁰⁾ Nycanthes arbor tristis L. ⁹⁾ ¹⁰⁾ ¹¹⁾ Crocus luteus ¹²⁾ Verbascum Thapsus L. ¹³⁾
			Carotin in	Zeaxanthin in
			Calendula officinalis ⁸⁾	Senecio Doronicum L. ⁴⁾

¹⁾ P. Karrer und H. Salomon, Helv. 13, 1063 (1930).

²⁾ R. Kuhn, A. Winterstein, E. Lederer, Z. physiol. Ch. 197, 141 (1931).

³⁾ L. Zechmeister und P. Tuzson, B. 63, 3203 (1930).

⁴⁾ P. Karrer und A. Nothafft, diese Abhandlung.

⁵⁾ R. Kuhn und A. Winterstein, B. 64, 326 (1931).

⁶⁾ R. Kuhn und E. Lederer, Z. physiol. Ch. 200, 108 (1931).

⁷⁾ P. Karrer und R. Morf, Helv. 15, 863 (1932).

⁸⁾ L. Zechmeister und L. v. Cholnoky, Z. physiol. Ch. 208, 26 (1932).

⁹⁾ A. G. Perkin, Soc. 101, 1538 (1912).

¹⁰⁾ E. G. Hill, Soc. 91, 1501 (1907).

¹¹⁾ R. Kuhn und A. Winterstein, Helv. 12, 496 (1929).

¹²⁾ R. Kuhn, A. Winterstein, W. Wiegand, Helv. 11, 716 (1928).

¹³⁾ L. Schmid und E. Kotter, M. 59, 341 (1932).

Bis jetzt sind in gelben Blüten die Kohlenwasserstoffe Carotin und Lycopin sowie die Phyttoxanthine Xanthophyll, Zeaxanthin, Violaxanthin und Taraxanthin mit Sicherheit nachgewiesen worden. Ferner scheint Crocetin darin öfters vorzukommen.

Die Zusammenstellung S. 1197 orientiert über die bisher aus Blüten isolierten Carotinoide. Die nur auf spektroskopischen Beobachtungen fussenden Angaben, die sehr zahlreich sind (vgl. z. B. *Palmer, Carotinoids and related pigments. New York 1922*), aber vermutlich mancher Revision bedürfen, werden hier nicht aufgeführt.

Zusammen mit *S. Biasutti* wurden einige Zeaxanthin-fettsäure-ester dargestellt, wobei die von *Karrer* und *Ishikawa*¹⁾ s. Z. zur Synthese der Xanthophyll-ester benutzte Arbeitsweise Anwendung fand. Auch bei den Zeaxanthin-estern sinken die Schmelzpunkte mit zunehmender Grösse der Säurekomponente. Sie liegen von den Schmelzpunkten der entsprechenden Xanthophyllverbindungen nicht weit ab.

	Smp. der Xanthophyll- ester	Smp. der Zeaxanthin- ester
Diacetat	172 ⁰¹⁾	—
Dipropionat	138 ⁰¹⁾	142 ⁰
Di-n-butyrat	156 ⁰ (?) ¹⁾	132 ⁰
Di-n-valerat	128 ⁰¹⁾	125 ⁰
Di-n-capronat	117 ⁰¹⁾	117—118 ⁰
Di-n-oenanthat	111 ⁰¹⁾	—
Di-n-caprylat	108 ⁰¹⁾	107 ⁰
Di-n-laurat	—	104 ⁰²⁾
Di-n-palmitat	89 ⁰¹⁾	97 ⁰²⁾
Di-n-stearat	89 ⁰¹⁾	95 ⁰²⁾

Experimentelles.

1. *Caltha palustris* (Dotterblume).

2,6 kg frisch gepflückte Dotterblumen werden noch am gleichen Tag von den grünen Stielen und Kelchen getrennt, im Dampftrockenschrank etwa 8 Stunden bei ca. 50⁰ vollkommen getrocknet, zu einem ganz feinen Pulver verrieben, gesiebt und die 165 g trockenes Blütenpulver mit 350 cm³ Petroläther übergossen. Die Mischung blieb in dicht verschlossener Flasche (in Kohlendioxyd-Atmosphäre) vier Tage lang stehen. Hierauf haben wir abgenutscht, das Blütenmehl mit 150 cm³ Petroläther nachgewaschen, Extrakt und Wasch-

¹⁾ Helv. 13, 1099 (1930).

²⁾ R. Kuhn, Winterstein, Kaufmann, B. 63, 1489 (1930).

flüssigkeit vereinigt, filtriert und zum Verseifen mit 20 cm³ Methylalkohol, in welchem man 1,35 g Natrium gelöst hatte, versetzt. Man schüttelte gut durch und liess das Reaktionsgemisch ca. 14 Stunden dicht verschlossen stehen. Die dunkel rot-orange gefärbte Lösung war jetzt zähflüssig geworden; sie wurde im Scheidetrichter mit 25 cm³ 90-proz. Methanol versetzt, sehr kräftig durchgeschüttelt und eine Stunde stehen gelassen, wobei Entmischung eintrat. Die dunkel gefärbte alkoholische Schicht wurde abgetrennt, der petrolätherische Rückstand nochmals mit 20 cm³ 90-proz. Methanol versetzt und erneut kräftig durchgeschüttelt. Dabei bildete sich eine zweite Alkoholschicht. Beide alkoholischen Extrakte wurden vereinigt, mit Petroläther im Scheidetrichter überschichtet und unter Schütteln tropfenweise mit Wasser versetzt. Nach Zusatz einer genügenden Menge Wasser fällt der Farbstoff, vermisch mit Sterinen, flockig aus. Er wurde abgenutscht und in wenig Methylalkohol aufgenommen und daraus umkrystallisiert. Aus dem Filtrat liess sich nach Zugabe von mehr Wasser eine weitere Menge Farbstoff gewinnen.

Schmelzpunkt nach einmaligem Umkrystallisieren 178—180°

Absorptionsspektrum in CS ₂	507	475	445 mμ
in CHCl ₃	487	456,5	mμ

Somit liegt Xanthophyll vor.

2. *Trollius europaeus*.

Von allen grünen Anteilen sorgfältig gereinigte Trollblumen, 4 kg, wurden bei ca. 40° vorgetrocknet, im Dampftrockenschrank vollkommen gedörst, fein verrieben, das Pulver gesiebt und unter Kohlendioxyd mit Petroläther angesetzt.

450 g trockenes Blütenpulver blieben 24 Stunden im Petroläther liegen und wurden dann abgenutscht. Das intensiv gelbe Filtrat haben wir mit einer Lösung von 1,8 g Natrium in 35 cm³ absolutem Methylalkohol verseift. Nach 24-stündigem Stehen, wobei die Lösung häufig umgerührt wurde, setzte man 40 cm³ 90-proz. Methylalkohol zu; nach kräftigem Schütteln trennte sich die alkoholische Schicht von der Petrolätherphase unter Aufnahme des grössten Teiles des Farbstoffes. Eine zweite Menge Alkohol zog nur noch sehr wenig Farbstoff aus dem stark entfärbten Petroläther heraus.

Der erste alkoholische Extrakt wurde filtriert und im Scheidetrichter nach Überschichten mit Petroläther unter kräftigem Schütteln mit wenig Wasser versetzt. Nach einigem Stehen schied sich der Farbstoff an der Trennungsfläche beider Schichten aus. Er wurde abgenutscht, in ganz wenig Methylalkohol aufgenommen und daraus umkrystallisiert. Smp. ca. 180°.

Absorptionsspektrum in CS ₂ :	508,5	476	445 mμ.
--	-------	-----	---------

Somit liegt Xanthophyll vor.

3. *Ranunculus arvensis* (Ackerhahnenfuss).

2,5 kg Hahnenfussblüten wurden sofort, nachdem sie gesammelt waren, im Dampftrockenschrank bei ca. 60° getrocknet, zu einem feinen Pulver verrieben, dieses gesiebt und mit 1,3 Liter Petroläther angesetzt. Nach 36 Stunden wurde abgenutscht, die goldbraun gefärbte Lösung filtriert und zum Verseifen mit einer Lösung von 2 g Natrium in 35 cm³ Methylalkohol vermischt. 24 Stunden später fügte man 40 cm³ 90-proz. Methylalkohol hinzu; nach kräftigem Schütteln trennten sich die alkoholische und petrolätherische Schicht, wobei der Farbstoff grösstenteils in den Alkohol ging. Diesen trennten wir ab, versetzten den Rückstand mit weiteren 20 cm³ 90-proz. Methanol und gewannen so einen zweiten alkoholischen Auszug, welchen man mit dem ersten vereinigte. Nach Filtration wurde er mit Petroläther überschichtet und tropfenweise mit Wasser versetzt, worauf der Farbstoff allmählich ausfiel. Er wurde abgenutscht, aus Methylalkohol umkrystallisiert. Smp. 185°.

Absorptionsspektrum in CS ₂	507,5	475 mμ
in CHCl ₃	487	456 mμ

Es handelt sich somit um Xanthophyll.

4. *Tragopogon pratensis*.

Insgesamt haben wir 7 kg Blüten von *Tragopogon* gesammelt. Jede Blüte wurde einzeln von allen grünen Anteilen befreit und nur der gelb gefärbte Teil verwendet. Nach vollkommenem Dörren im Dampftrockenschrank haben wir die Blüten fein verrieben, gesiebt und 680 g trockenes Pulver mit 3,5 Liter Petroläther angesetzt. 24 Stunden später wurde abgenutscht und das Filtrat zwecks Verseifung der Farbstoffester mit 65 cm³ Methylalkohol, der 4 g Na gelöst enthielt, versetzt. Unter öfterem Umschütteln blieb die Lösung 24 Stunden stehen. Nach dieser Zeit war eine beträchtliche Menge von Sterinen in Form weisser Körnchen ausgefallen; diese wurden abgenutscht und die Lösung zweimal mit je 30 cm³ 90-proz. Methylalkohol ausgeschüttelt. Nur langsam trennten sich die Schichten. Die dunkelgefärbten alkoholischen Auszüge wurden filtriert und im Scheidetrichter nach Überschichten mit Petroläther tropfenweise unter Schütteln mit Wasser versetzt. Der Farbstoff schied sich als ölige Zwischenschicht aus; diese wurde in Methylalkohol aufgenommen und durch Zusatz von Wasser das Pigment erneut gefällt. Den abgenutschten Farbstoff haben wir aus Methylalkohol umkrystallisiert. Er schmolz bei 181° (unkorr.).

Absorptionsspektrum in CS ₂	501	469 mμ
in CHCl ₃	482	454 mμ

Beim Durchschütteln seiner ätherischen Lösung mit dem gleichen Volumen 25-proz. Salzsäure färbte sich die Salzsäureschicht intensiv blau.

Obwohl das Absorptionsspektrum mit demjenigen des Violaxanthins nahezu übereinstimmte, war das krystallisierte Präparat noch nicht einheitlich. Die chromatographische Analyse an Calciumcarbonat liess erkennen, dass es noch eine kleine Menge Xanthophyll enthielt. Zu diesem Zweck wurde es in einer Mischung gleicher Teile Benzol und Petroläther gelöst, die Lösung durch eine Calciumcarbonatsäule filtriert und die breite obere von der schmäleren unteren Adsorptionsschicht getrennt. Nach der Elution besass das aus der oberen Adsorptionsschicht stammende Präparat in Schwefelkohlenstoff folgende Absorptionsmaxima:

501 469 440 m μ

welche mit denjenigen des Violaxanthins übereinstimmen. Das aus der unteren Schicht abgelöste Pigment wies in Schwefelkohlenstoff die Absorptionsmaxima

508 475 m μ

auf, war somit Xanthophyll.

5. *Laburnum* (Goldregen).

Als Ausgangsmaterial dienten uns 46,5 kg Blüten von Goldregen. Nach 12-stündigem Vortrocknen auf dem Heizkessel gelangten die sorgfältig von allen grünen Anteilen gereinigten Blüten in den Dampftrockenschrank, wurden in ca. 8 Stunden vollkommen getrocknet, nachher fein verrieben, gesiebt und als ganz feines Blütenpulver (4,6 kg) in dicht verschlossenen Pulverflaschen mit Petroläther überschichtet. Nach 24 Stunden wurde die Lösung abgenutscht, im Vakuum auf $\frac{1}{3}$ eingengt und zwecks Verseifung der Farbstoffester pro Liter petrolätherische Lösung mit je 35 cm³ Methylalkohollösung, enthaltend 2 g Natrium, versetzt.

Unter häufigem Durchschütteln blieben die Lösungen 24 Stunden stehen. Jetzt wurde je ein Liter mit 35 cm³ 90-proz. Methanol vermischt und kräftig geschüttelt; nach einigem Stehen trennten sich die Schichten. Die alkoholische wurde abgetrennt, filtriert, im kleinen Scheidetrichter mit Petroläther überschichtet und unter energischem Schütteln tropfenweise mit Wasser versetzt. Dabei schied sich der Farbstoff an der Trennungsfläche beider Schichten flockig und stark von Sterinen verunreinigt aus. Er wurde abgenutscht, mit Petroläther nachgewaschen und aus sehr wenig Methylalkohol umkrystallisiert. In Schwefelkohlenstoff zeigte das Präparat folgende Absorptionsmaxima:

500,5 469 440 m μ

Wenn seine ätherische Lösung mit 25-proz. Salzsäure geschüttelt wird, so färbt sich letztere tief blau. Es liegt somit Violaxanthin vor.

6. *Sinapis officinalis* (Ackersenf).

5,5 kg Ackersenfblüten wurden, nach dem Vortrocknen bei Zimmertemperatur, im Dampftrockenschrank vollkommen gedörzt, zu einem feinen Pulver verrieben, letzteres gesiebt und die 470 g Trockensubstanz mit 2,5 Liter Petroläther übergossen.

Nach 24 Stunden nutschten wir ab und vermischten das Filtrat mit 70 cm³ Methylalkoholatlösung, enthaltend 5,5 g Natrium. Unter gelegentlichem Schütteln blieb die Lösung 36 Stunden stehen, nach welcher Zeit sie grossenteils gallertartig erstarrte. Nun fügte man 50 cm³ 90-proz. Methanol hinzu, schüttelte kräftig und liess einige Zeit stehen. Nur langsam trennten sich die Schichten. Die alkoholische wurde abgelassen, die petrolätherische nochmals mit Methanol extrahiert. Die vereinigten alkoholischen Extrakte versetzte man unter Petroläther tropfenweise mit Wasser, nutschte den ausgefallenen, sehr unreinen Farbstoff ab, engte die Lösung im Vakuum auf $\frac{1}{3}$ ein und erzeugte durch Wasserzugabe eine zweite Fällung. Der auf der Nutsche mit Petroläther ausgewaschene unreine Farbstoff wurde mit Ligroin ausgekocht, in Methylalkohol aufgenommen und daraus umkrystallisiert.

Smp. 192° (unkorr.) Absorptionsmaxima in Schwefelkohlenstoff.

500 468 440 m μ

Beim Schütteln der ätherischen Lösung des Pigmentes mit 25-proz. Salzsäure färbt sich diese tief blau. Diese Eigenschaften sprechen für Violaxanthin; der Schmelzpunkt des Präparates lag noch etwas zu tief, doch liess sich die kleine Menge nicht weiter reinigen.

7. *Senecio Doronicum* (Gemswurz-Kreuzkraut).

In der Höhenlage von 2000 bis 2200 m ü. M. Anfang August gesammelte Gemswurzblüten wurden sorgfältig gereinigt, wobei wir nur die Blütenblätter behielten, so dass 1,5 kg Blumen 330 g reine Blütenblätter lieferten. Diese wurden innerhalb von 6 Stunden vollkommen getrocknet, zu einem feinen Pulver verrieben, durch ein feinmaschiges Sieb getrieben und die 32 g Blütenpulver mit 300 cm³ Petroläther angesetzt.

Nach 36 Stunden haben wir die Blüten abgenutscht, die petrolätherische Lösung filtriert, auf 200 cm³ im Vakuum eingengt und zur Verseifung mit 25 cm³ Methylalkoholatlösung, enthaltend 1,2 g Natrium, versetzt. Die Lösung wurde kräftig durchgeschüttelt und 18 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich der rote Farbstoff in Körnchenform ausgeschieden. Er wurde abgenutscht, in Methylalkohol aufgenommen und daraus umkrystallisiert.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol lag der Schmelzpunkt bei 204° (unkorr.).

Absorptionsmaxima in CS₂ 514 482 mμ

In Chloroform war die Verbindung schwach linksdrehend.
Es handelt sich somit um Zeaxanthin.

8. *Dimorphoteca aurantiaca*.

265 g gereinigte und getrocknete Blüten von *Dimorphoteca aurantiaca* wurden zu einem feinen Pulver verrieben und mit 1 Liter Petroläther übergossen. Die Masse blieb 48 Stunden stehen. Hierauf nutschten wir ab und gaben zum Filtrat eine Lösung von 3 g Natrium in 45 cm³ Methanol. Nach 24-stündigem Stehen schüttelte man die Flüssigkeit mit 25 cm³ 90-proz. Methanol aus und trennte die methylalkoholische Schicht ab; hierauf wurde die Petrolätherschicht ein zweites Mal mit 30 cm³ 90-proz. Methylalkohol ausgezogen und schliesslich mit verdünntem Alkohol und zuletzt mit Wasser gewaschen.

Nach dem Verdampfen des Petroläthers im Vakuum verblieb ein gelbbraun gefärbter fester Rückstand, welchen wir mit wenig Petroläther auskochten. Die ungelösten Anteile wurden in 5 cm³ Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 20 cm³ absolutem Alkohol versetzt. Beim Stehen in der Kälte bildete sich ein Niederschlag, welchen man abnutschte und wiederholt mit Alkohol auskochte, wobei grosse Mengen von Sterinen in Lösung gingen. Nach 6-maligem Auskochen verblieb eine intensiv rot gefärbte Krystallmasse von der Farbe der Lycopinkrystalle, welche wiederholt aus Ligroin umkrystallisiert wurde.

Auch nach öfterem Umkrystallisieren lag der Schmelzpunkt noch etwas zu tief, aber das Absorptionsspektrum stimmte genau mit demjenigen des Lycopins überein.

In CS₂ Absorptionsmaxima 548 507 477 mμ

Zeaxanthin-ester. Die Darstellung dieser Ester gelang nach der bei der Veresterung des Xanthophylls benutzten Arbeitsweise¹⁾.

Di-propionsäure-ester. Krystallisation aus einem Gemisch von Benzol und Methanol. Smp. 142° (unkorr.).

4,517 mg Subst. gaben 13,400 mg CO₂ und 3,790 mg H₂O

C ₄₆ H ₆₄ O ₄	Ber. C 81,18	H 9,48%
Gef. „	80,91	„ 9,39%

Di-buttersäure-ester. Krystallisation aus Benzol-Methanol. Smp. 132°.

4,363 mg Subst. gaben 12,985 mg CO₂ und 3,700 mg H₂O

C ₄₈ H ₆₈ O ₄	Ber. C 81,30	H 9,67%
Gef. „	81,17	„ 9,49%

¹⁾ P. Karrer und S. Ishikawa, Helv. 13, 711, 1099 (1930).

Di-valeriansäure-ester. Nach 6-maligem Umkrystallisieren aus Benzol-Methanol lag der Smp. bei 125°.

4,550 mg Subst. gaben 13,630 mg CO₂ und 4,050 mg H₂O

C ₅₀ H ₇₂ O ₄	Ber. C 81,46	H 9,85%
Gef. „	81,70	„ 9,96%

Di-capronsäure-ester. Schmelzpunkt nach häufigem Umkrystallisieren aus Benzol-Methanol 117—118°.

4,433 mg Subst. gaben 13,275 mg CO₂ und 3,900 mg H₂O

C ₃₂ H ₇₆ O ₄	Ber. C 81,61	H 10,02%
Gef. „	81,67	„ 9,85%

Di-caprylsäure-ester. Nach mehrfachen Krystallisationen aus Benzol Smp. 107°.

4,355 mg Subst. gaben 13,055 mg CO₂ und 4,060 mg H₂O

C ₃₆ H ₈₄ O ₄	Ber. C 81,89	H 10,32%
Gef. „	81,76	„ 10,43%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Pflanzenfarbstoffe XLIV ¹⁾).

Einige Beobachtungen über Umsetzungen des Gossypols

von P. Karrer und Ewald Tobler.

(26. VIII 32.)

Der gelbe Farbstoff der Baumwollsamens, das Gossypol, besitzt nach *Clark*²⁾, welcher dieses Pigment in neuerer Zeit am eingehendsten bearbeitet hat, die Bruttoformel C₃₀H₃₀O₈. Obwohl sie durch Analysen des Gossypols und solche zahlreicher Gossypolderivate gut begründet erscheint, könnte sie vielleicht durch weitere Forschungen noch eine kleine Veränderung erfahren; Reindarstellung und Analyse der Gossypolverbindungen sind nicht ohne Schwierigkeiten. Bis auf weiteres übernehmen wir sie aber zur Formulierung der studierten Gossypol-Umsetzungen.

Über die Konstitution des Baumwollsamensfarbstoffes ist noch sehr wenig bekannt. Ältere Ansichten von *Carruth*³⁾, dass die Verbindung der Flavongruppe zugehört, finden in den Eigenschaften des Pigmentes keine Stütze. Gossypol löst sich in Alkalien leicht auf. Die Lösung ist im ersten Moment gelb; nach kurzer Zeit wird die Farbe aber violett, verblasst nachher wieder und bleicht bei längerem Stehen ganz aus. Die erwähnten Farbreaktionen haben ihren Grund

¹⁾ XLIII. Mitteilung, *Helv.* **15**, 1195 (1932).

²⁾ *J. Biol. Chem.* **75**, 725 (1927); **76**, 229 (1928); **77**, 81 (1928); **78**, 159 (1928).

³⁾ *Carruth*, *Am. Soc.* **40**, 647 (1918).