

56. Leopold von Portheim und Emil Scholl: Untersuchungen über die Bildung und den Chemismus von Anthokyanen.

(Vorläufige Mitteilung)

(Eingegangen am 16. Juli 1908.)

Trotz der reichhaltigen Literatur, die über die Anthokyane existiert, fehlt es dennoch an eingehenderen Untersuchungen über die Entstehung und Anhäufung dieser Farbstoffe in den Pflanzen. Auch eine detaillierte chemische Klassifikation dieser Körper ist nicht vorhanden, obwohl WIESNER¹⁾ schon längst darauf hingewiesen hat, daß das „Anthokyan“ unmöglich in verschiedenen Pflanzen gleichartig sein kann. WEIGERT²⁾ unternimmt allerdings den Versuch, die Farbstoffe der Anthokyangruppe nach ihrem Verhalten zu basischem Bleiacetat usw. in zwei Gruppen einzuteilen, die Weinrot- und Rübenrotgruppe, jedoch weist MOLISCH³⁾ darauf hin, daß nicht alle Anthokyane sich in diese Gruppen einreihen lassen.

Aus diesen Gründen einigten wir uns, gemeinsam die folgenden Untersuchungen vorzunehmen. Der chemische Teil wird im pflanzenphysiologischen Institute der Universität in Wien von E. SCHOLL, der biologische Teil in der Biologischen Versuchsanstalt in Wien von L. v. PORTHEIM durchgeführt.

Die genauere Betrachtung verschiedener Farbstoffe ergibt in der Tat, daß sie einzeln eine Anzahl von Reaktionen zeigen, die sich scharf auseinanderhalten lassen. Versuche mit Blütenfarbstoffen, z. B. aus *Iris Germanica*, *Matthiola* sp., *Centaurea Cyanus*, *Petunia*, *Paeonia* und *Aster* sp., in der Art durchgeführt, daß wässrige oder alkoholische Auszüge der betreffenden Farbstoffe auf ihr Verhalten gegen Temperaturerhöhung und -erniedrigung, gegen Verdünnen usw. geprüft wurden, ergaben in vielen Fällen interessante Farbenumschläge.

Der eine von uns hat in der Dialyse durch tierische Membranen der mit Wasser ausgezogenen, zerquetschten, gefärbten

1) WIESNER, J., Einige Beobachtungen über Gerb- und Farbstoffe der Blumenblätter. Botanische Zeitung, Bd. 20, 1862, S. 392.

2) WEIGERT, L., Beiträge zur Chemie der roten Pflanzenfarbstoffe. Jahresber. ömol. pomol. Lehranstalt zu Klosterneuburg. 1894—95.

3) MOLISCH, H., Über amorphes und kristallisiertes Anthokyan. Botanische Zeitung, 1905, I. Abt., S. 159.

Pflanzenteile ein Mittel gefunden, das es ermöglicht, speziell die in kaltem Wasser sehr leicht löslichen Farbstoffe in ziemlicher Reinheit zu erhalten, da der größte Teil der Inhaltskörper der Zellen zurückgehalten wird. So gelang es, den sonst so leicht zersetzlichen Farbstoff der roten Rübe auf diesem Wege zu gewinnen.

Wenn man gut zerkleinerte rote Rüben in einer Saftpresse auspreßt und den erhaltenen schwarzroten, undurchsichtigen Preßsaft der Dialyse durch tierische Membranen unterzieht (wir verwendeten die gut gereinigte und unverletzte Harnblase eines frisch geschlagenen Rindes), so erhält man nach einigen Stunden ein tief rot gefärbtes Diffusat. Diese rote Lösung erträgt ein Konzentrieren am Wasserbade nicht. Setzt man aber im Verhältnis zur Flüssigkeitsmenge eine sehr kleine Quantität verdünnter Essigsäure zu, so gelingt es, den Farbstoff unzersetzt einzudampfen.

Eine vorläufige Prüfung dieses Farbstoffes macht es wahrscheinlich (FORMANEK¹⁾ gelangte durch eine spektral-analytische Untersuchung zur gleichen Annahme), daß er aus einer roten und gelben Komponente besteht. Denn versetzt man die konzentrierte Lösung des Farbstoffes mit einer größeren Menge von 96 prozentigem Alkohol, so erhält man eine Fällung, die in Wasser mit blauvioletter Farbe löslich ist, während das alkoholische Filtrat gelb bis orange gefärbt erscheint.

Da wir nun annehmen, daß wir in der Dialyse der Farbstoffe durch tierische Membranen ein Mittel gefunden haben, das es ermöglicht, in allen jenen Fällen, wo die Extraktion mit Alkohol in der Wärme oder Kälte unzulässig erscheint²⁾, den Farbstoff in relativer Reinheit unzersetzt zu isolieren, so haben wir uns es zur Aufgabe gestellt, Anthokyane rein darzustellen und von biologischen und chemischen Gesichtspunkten aus zu untersuchen.

Gegenwärtig beschäftigen wir uns damit, das Entstehen des Farbstoffes in den Samen von *Phaseolus multiflorus* zu verfolgen. Dabei gehen wir von dem Gedanken aus, daß das genaue Studium eines dieser Farbstoffe in einer bestimmten Pflanze möglicherweise

1) J. FORMANEK, Journal pr. Chemie, Bd. LXII, S. 310.

2) Z. B. bei der roten Rübe, bei Rotkraut, bei Beerensäften, wo einerseits die Zellsäfte eine zu starke Verdünnung des Alkohols herbeiführen, wodurch störende Zellinhaltskörper in Lösung gehen, andererseits ein Konzentrieren der Zellauszüge wegen der leichten Zersetzbarkeit der Farblösungen unmöglich ist.

Fingerzeige zur Behandlung des ganzen Fragenkomplexes geben wird.

Zu diesem Zwecke wurde ein größeres Feld mit *Phaseolus multiflorus* bebaut, und es sollen die Früchte in den verschiedenen Stadien der Entwicklung in größerer Menge gesammelt und hernach untersucht werden.

Jetzt sei nur mitgeteilt, daß es gelungen ist, aus der Samenschale von *Phaseolus multiflorus* einen kristallisierten Farbstoff herzustellen, der die Eigenschaften der Farbstoffe der Anthokyan-Gruppe zeigt. Der kristallisierte Farbstoff wurde auf folgendem Wege erhalten:

Die Samen wurden ein bis eineinhalb Stunden in destilliertem Wasser liegen gelassen. Da der Farbstoff in kaltem Wasser schwer löslich ist, war das Wasser nach dieser Zeit kaum gefärbt. Von den aufgeweichten Samen wurde nun die Testa mit Leichtigkeit abgezogen. Die so erhaltenen Samenschalen (etwa 10 % des Gewichtes des ganzen Samen) wurden an der Luft getrocknet und dann in einer Mühle möglichst fein gemahlen. Hierauf wurde wiederholt mit Alkohol in der Wärme extrahiert. Die Versuche über die beste Art und Weise der Extraktion sind noch nicht abgeschlossen und sollen in der ausführlichen Mitteilung besprochen werden. Jedenfalls erhält man einen dunkeln mehr braun als rötlich gefärbten Extrakt.

Der wenig konzentrierte Extrakt wurde stehen gelassen. Es kristallisierten winzige, schwach gelb gefärbte Wärrchen aus der Lösung. Unter dem Mikroskop erschienen die Wärrchen als prachtvolle Nadelbündel. Die Natur dieser Substanz ist momentan noch nicht erforscht.

Das Filtrat wurde zuerst durch Abdestillieren, später durch Abdampfen auf dem Wasserbade bis zur Syrupkonsistenz konzentriert. Es erweckt den Anschein, als ob auch diese Flüssigkeit zum Kristallisieren gebracht werden könnte. Wird dieser dunkelbraune Syrup resp. eine verdünnte Lösung mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt und gekocht, so erhält man eine prachtvoll rotviolett gefärbte Lösung, die in der Epruvette bei einiger Konzentration undurchsichtig erscheint. Läßt man diese Lösung in einer flachen Schale einige Tage stehen, so erhält man sehr schöne in Alkohol leicht lösliche rubinrote mikroskopisch kleine Kristalle.

Unter dem Mikroskop sieht man entweder lose, ziemlich dicke Nadeln, teilweise gerade, teilweise gebogen und keulenförmig verdickt, oder kugelige Aggregate, von denen feine radialförmig angeordnete Nadeln aus-

laufen, die in die Nadeln des nächsten Kügelchens eingreifen, wodurch hübsche Rosetten zustande kommen.

Die rubinroten Kristalle werden unter dem Mikroskop auf Zusatz von verdünntem Ammoniak blau, auf Säurezusatz wieder rot. Das auf einem Objektträger unter einem Deckglas befindliche Präparat wurde nach einigen Tagen blau.

Die in verschiedenen Arbeiten, auf die gegenwärtig nicht eingegangen werden soll, ausgesprochene Ansicht, daß die Anthokyane in glycosidartiger Bindung mit Zucker oder Gerbstoffen auftreten sollen, scheint auch bei unserem Farbstoff zuzutreffen, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht.

Der zur Syrupdicke eingedampfte, von den farblosen Kristallen befreite Samenschalenextrakt wurde mit Äther versetzt. Es fiel eine braun gefärbte, zähe Masse aus, von der vorläufig nur mitgeteilt werde, daß sie in Wasser mit rein brauner Farbe leicht löslich war. Es sei das die Substanz A. Das Filtrat von A (stark rot gefärbt) wurde konzentriert und neuerlich mit Äther gefällt. Es fiel diesmal wieder eine zähe, aber schön rotviolett gefärbte Substanz aus, die B genannt werde. B bestand wahrscheinlich zum größeren Teil aus A, zum kleineren aus einem rotvioletten Farbstoff. Das Filtrat von B wurde durch Äther nicht mehr gefällt und gab nach dem Abdampfen einen braungelben, in Wasser unlöslichen Rückstand C.

Wie erwähnt, ist die braune, zähe Masse A in Wasser leicht löslich. Versetzte man die konzentrierte, wässrige Lösung mit einer kleinen Menge konzentrierter Salzsäure, so fiel anscheinend die ganze Masse orangerot gefärbt aus. (Versuche über die Natur dieses Körpers werden angestellt.) Wurde diese in Alkohol schwer lösliche Substanz in alkoholischer Salzsäure suspendiert und gekocht, so erhielt man durch Spaltung den bereits eingangs erwähnten kristallisierbaren roten Farbstoff.

Da der aus der Fällung A durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure erhaltene rotviolette Farbstoff kristallisiert, so liegt die Möglichkeit vor, diesen Farbstoff in größerer Menge rein darzustellen, wodurch auch der Anstoß gegeben ist, auf die chemische Konstitution wenigstens eines Anthokyans näher einzugehen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft](#)

Jahr/Year: 1908

Band/Volume: [26a](#)

Autor(en)/Author(s): Portheim Leopold Ritter v., Scholl Emil

Artikel/Article: [Untersuchungen über die Bildung und den Chemismus von Anthokyanen. 480-483](#)