

Б. Г. САВИНОВ и Ф. Л. ГРИНБЕРГ

## К ВОПРОСУ О ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ КРАСЯЩИХ ВЕЩЕСТВ ЛЕПЕСТКОВ ПОДСОЛНЕЧНИКА

(Представлено академиком А. И. Опариным 14 IV 1950)

В связи с широким распространением культуры подсолнечника (*Helianthus annuus*) вопрос о практическом использовании пигментов его ложноязычковых цветков (лепестков) уже давно привлекает к себе внимание исследователей. Пигмент, названный еще в середине прошлого столетия ксантином <sup>(1)</sup>, впоследствии подвергался дальнейшим исследованиям. При применении метода хроматографической адсорбции, разработанного выдающимся русским ботаником Цветом, Цехмейстеру <sup>(2)</sup> удалось обнаружить, что ксантин лепестков подсолнечника является смесью каротиновых красящих веществ, состоящей, повидимому, главным образом из физиологически неактивных каротиноидов.

Для проверки наличия или отсутствия в лепестках произрастающего на территории УССР подсолнечника соединений, являющихся провитаминами А (природных изомеров каротина  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ , а также криптоксантина), нами было проведено исследование химической природы экстрагируемых пигментов после их предварительного наиболее полного хроматографического разделения.

Воздушно-сухие (13% влаги) лепестки измельчались пропусканием через волчок. Пигменты из полученного порошка экстрагировались в течение 3 суток смесью (4:1) легкого бензина (т. кип. 40—80°) с ацетоном в атмосфере  $\text{CO}_2$ . Профильтрованный экстракт сгущался под разрежением в токе  $\text{CO}_2$  примерно до одной трети своего объема. Добавлялся 50% водный раствор КОН (50 мл на 1 л экстракта) и 96% этиловый спирт (140 мл на 1 л экстракта). Омыление в атмосфере  $\text{CO}_2$  продолжалось 2 суток при периодическом встряхивании. После отстаивания образовывалось два слоя: верхний буровато-красный бензиновый и нижний темнобурый водно-спиртовый.

Таким образом достигалось первое грубое разделение извлеченных пигментов. После разделения двух слоев омыленного экстракта верхний бензиновый слой промывался водой до нейтральной реакции, высушивался безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и непосредственно хроматографировался на активированной  $\text{MgO}$ . Нижний же водно-спиртовый слой предварительно многократно обрабатывался этиловым эфиром. Эфирные извлечения пигментов после промывки и высушивания концентрировались, разбавлялись бензолом и хроматографировались на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

При хроматографировании верхнего бензинового слоя сразу без проявления на  $\text{MgO}$  образовывались три четко разграниченных зоны:

I. Верхняя, красновато-оранжевая, интенсивно окрашенная, широкая.

II. Средняя оранжево-желтая, более узкая.

III. Нижняя, розовато-оранжевая, бледно окрашенная узкая.

Повторное хроматографирование бензинового раствора пигментов зоны I на  $Al_2O_3$  привело к получению светлоружейной зоны Ia, оранжево-красной Ib и бурой Iv.

Наибольший интерес представляла зона III. Ее окраска была идентична окраске зон каротина, извлекаемого из растительного сырья. Поведение пигмента зоны III по отношению к адсорбентам и растворителям также давало все основания считать его близким к каротину. Повторное хроматографирование бензинового раствора пигмента зоны III на  $Al_2O_3$  дало при проявлении смесью бензола с бензином (1:1) узкую желтую зону IIIa и розовую зону IIIб, не расслаивающуюся при продолжительном проявлении. Пигмент зоны IIIб обнаружил следующие максимумы поглощения в разных опытах (см. табл. 1).

Таблица 1

Максимумы поглощения (в мμ)

Растворитель	Для пигмента зоны IIIб	Для β-каротина
Хлороформ . . . . .	487,5; 460 487,0; 462,5 490,0; 464,5	491; 463
Этанол . . . . .	479,5; 454	478; 452
Легкий бензин (т. кип. 40—80°) . . . . .	478,0; 450 478,7; 449,6 479,0; 450 479,0; 454	480; 454 481; 450

Хроматографирование смешанной пробы пигмента зоны IIIб с каротином в бензиновом растворе на  $Al_2O_3$  показало, однако, что пигмент розовой зоны IIIб состоит из двух компонентов: β-каротина  $C_{40}H_{56}$  и чрезвычайно близкого к нему по окраске и спектральной характеристике вещества, повидимому, каротиноида криптоксантина  $C_{40}H_{56}O$ , имеющего половинную по сравнению с β-каротином провитаминную активность. Весь пигмент зоны IIIб был количественно проколориметрирован с хромпиковым стандартом. Оказалось, что он составляет лишь около 1,3% всего количества извлеченных из лепестков подсолнечника красящих веществ (всего каротиновых красящих веществ определено, в среднем, 115 мг% по весу воздушно-сухих лепестков).

При первичном хроматографировании на  $Al_2O_3$  смеси гипофазных пигментов, переведенных из водно-спиртового раствора через эфир в бензол, образовывалось также три основных зоны:

IV. Верхняя, светлоружейная, широкая.

V. Средняя буровато-красная, интенсивно окрашенная.

VI. Нижняя, желтая, узкая.

Дальнейшие исследования показали, что основной по количеству пигмент лепестков фиксируется в зоне V, а также частично и в зоне Ib, полученной из верхнего бензинового слоя экстракта. Из этих зон он был выделен элюированием смесью (4:1) метанола с этиловым эфиром. Кристаллизацией из метанола пигмент получен в виде крупных желтоватых пластинок с металлическим блеском. Он был идентифицирован как неактивный каротиноид тараксантин  $C_{40}H_{56}O_4$  на основании следующих результатов его исследования (см. табл. 2).

Результаты проведенной работы, таким образом, свидетельствуют о том, что пигменты лепестков подсолнечника, относящиеся к группе каротиновых красящих веществ, представлены по меньшей мере 4—5 от-

Таблица 2

	Для выделенного пигмента	Для тараксантина (3,4)
Т. плавления в °С . . . . .	180—182	184—185 (испр.)
Максимумы поглощения в мμ в:		
сероуглероде . . . . .	501,6; 470,8	501; 469
хлороформе . . . . .	485,0; 457,5	
этаноле . . . . .	472,0; 445,0	471; 440
петролейном эфире . . . . .	473,5; 442,5	
бензине . . . . .	471,0; 445,0	472; 443
Оптическая активность (в уксусно-этиловом эфире) . . . . .	$[\alpha]_{\text{Cd}}^{20} = +192^{\circ}$ $[\alpha]_{\text{Na}}^{20} = +288^{\circ}$	$[\alpha]_{\text{Cd}}^{22} = +180-200^{\circ}$

дельными соединениями. Главнейшим представителем является неактивный каротиноид тараксантин (около 50% всего количества пигментов). Смесь каротина и криптоксантина составляет всего лишь около 1,3% общего количества пигментов, или 1,5 мг% по весу исходного воздушно-сухого материала. Следовательно, содержание физиологически провитаминно-активных пигментов в лепестках подсолнечника крайне незначительно и не может представить какого-либо практического интереса.

Институт органической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
16 II 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> E. Fremy u. Cloez, J. prakt. Chem., 62, 269 (1854). <sup>2</sup> L. Zechmeister u. P. Tuzson, Ber., 67, 170 (1934). <sup>3</sup> R. Kuhn u. E. Lederer, Zs. physiol. Chem., 213, 188 (1932). <sup>4</sup> P. Karrer u. E. Jucker, Carotinoide, 1948.