

БИОХИМИЯ

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⁽¹⁾, впоследствии подвергался дальнейшим исследованиям. При применении метода хроматографической адсорбции, разработанного выдающимся русским ботаником Цветом, Цехмейстеру⁽²⁾ 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 провитаминалами А (природных изомеров каротина α , β и γ , а также криптохантин), 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 CO₂. Профильтрованный экстракт сгущался под разрежением в токе CO₂ примерно до одной трети своего объема. Добавлялся 50% водный раствор KOH (50 мл на 1 л экстракта) и 96% этиловый спирт (140 мл на 1 л экстракта). Омыление в атмосфере CO₂ 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 Na₂SO₄ и непосредственно хроматографировался на активированной MgO. Нижний же водно-спиртовый слой предварительно многократно обрабатывался этиловым эфиром. Эфирные извлечения пигментов после промывки и высушивания концентрировались, разбавлялись бензолом и хроматографировались на Al₂O₃.

При хроматографировании верхнего бензинового слоя сразу без проявления на 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 светлобуровой зоны Ia, оранжево-красной Iб и бурой Iв.

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 небольшую желтую зону IIIa и розовую зону IIIb, не расслаивающуюся при продолжительном проявлении. Пигмент зоны IIIb обнаружил следующие максимумы поглощения в разных опытах (см. табл. 1).

Таблица 1

Максимумы поглощения (в μ)

Растворитель	Для пигмента зоны IIIb	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 IIIb с каротином в бензиновом растворе на Al_2O_3 показало, однако, что пигмент розовой зоны IIIb состоит из двух компонентов: β -каротина $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$ и чрезвычайно близкого к нему по окраске и спектральной характеристике вещества, повидимому, каротиноида криптоксантина $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}$, имеющего половинную по сравнению с β -каротином провитаминную активность. Весь пигмент зоны IIIb 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 гипофазовых пигментов, переведенных из водно-спиртового раствора через эфир в бензол, образовывалось также три основных зоны:

IV. Верхняя, светлобурая, 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 Iб, полученной из верхнего бензинового слоя экстракта. Из этих зон он был выделен элюированием смесью (4 : 1) метанола с этиловым эфиrom. Кристаллизацией из метанола пигмент получен в виде крупных желтоватых пластинок с металлическим блеском. Он был идентифицирован как неактивный каротиноид тараксантин $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_4$ 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 м.н.в:		
сероуглероде	501,6; 470,8	501; 469
хлорформе	485,0; 457,5	471; 440
этаноле	472,0; 445,0	
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 УССР

Поступило
16 II 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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