

D I E N E U E B R E H M - B Ü C H E R E I

PFLANZENFARBSTOFFE

von

DR. HERMANN HERZMANN

Berlin-Buch

Mit 3 Abbildungen und 41 Formeln



A. ZIEMSEN VERLAG · WITTENBERG LUTHERSTADT · 1962

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	5
Allgemeines über Pflanzenfarbstoffe	6
I. Chlorophyll	8
II. Carotinoide	12
Lycopin	13
Carotine	14
Sauerstoffhaltige Carotine	15
Xanthophyll	15
Zeaxanthin	16
Carotinoide mit Ketongruppen	17
III. Chinoide Farbstoffe	18
IV. Anthrachinone	20
Alizarin	21
Emodine	23
Indigo	26
Einige seltene Pflanzenfarbstoffe	29
V. Anthoxanthine	29
Flavone	33
Flavonole	33
VI. Anthocyane	36
VII. Rot- und Blauholzfarbstoffe	44
VIII. Konstitutionsaufklärung und Synthese von Pflanzenfarbstoffen	45
IX. Biosynthesewege in der Pflanze	48
Literaturübersicht	51
Stichwortverzeichnis	51

Einleitung

Geht man an einem Sommertage mit offenen Augen durch einen unserer botanischen Gärten, eine Parkanlage oder auch nur durch einen Schrebergarten, so ist man immer wieder aufs neue von dem Farbenreichtum der Pflanzen beeindruckt. Gäbe es diese bunte Fülle nicht, fehlten den Blüten die Farbstoffe und sähen auch nur alle Blätter gleichmäßig grün aus, anstatt in vielen grünen Nuancen zu leuchten, wie trostlos wäre die Welt.

So sollte es wohl Freude machen, etwas näher mit den Pflanzenfarbstoffen bekannt zu werden und etwas über ihren chemischen Aufbau und ihre Hauptvorkommen zu erfahren.

Die Natur ist bei der Ausstattung der Blüten mit Farbstoffen außerordentlich verschwenderisch umgegangen; sind doch bisher schon viele Hundert verschiedene Farbstoffe bekannt. Jedes Blatt und jede Blüte enthält stets mehrere Farbstoffe nebeneinander, von denen allerdings meist einer überwiegend vorhanden ist.

Die Herbstfärbung, der Farbwechsel, die Konstitutionsaufklärung der wichtigsten Verbindungen, der Aufbau einer mehrfarbigen Kokarde und die wirtschaftliche Bedeutung von Pflanzenfarbstoffen in Altertum und Mittelalter werden u. a. besprochen.

Wenngleich es, wie erwähnt, eine sehr große Anzahl von verschiedenen Farbstoffen gibt, so haben doch alle diese Stoffe bestimmte Eigentümlichkeiten im Aufbau. Stoffe, die im Licht farbig erscheinen, müssen nämlich einen Teil des Spektrums absorbieren. Damit die Absorption im sichtbaren Gebiet des Spektrums liegt, muß die Verbindung chemische Gruppen enthalten, die man Chromophore¹⁾ nennt. Diese Atomgruppen enthalten stets Doppelbindungen, sind also ungesättigt. Am häufigsten ist die $>C=C<$ Doppelbindung, aber auch die Carbonylgruppe $>C=O$ und die Carbimgruppe $>C=N-$ spielen eine Rolle. Farbverstärkend wirken besonders die phenolische Hydroxylgruppe und die aromatische Aminogruppe (Auxochrome). Wir werden diese Gruppen in allen folgenden Farbstoffen wiederfinden.

Das Büchlein ist so geschrieben, daß auch der interessierte Laie, der wenig chemische Vorkenntnisse hat, Nutzen daraus zu ziehen vermag. Darüber hinaus sollte es Lehrern und Studenten als Arbeitsmittel für biochemische Studien willkommen sein.

¹⁾ Chromophor = Farbträger (griech.).

Allgemeines über Pflanzenfarbstoffe

Bevor wir uns im einzelnen mit den Farbstoffen, ihrem Vorkommen, chemischen Aufbau usw. beschäftigen, ist es zweckmäßig, eine Klassifikation vorzunehmen. Einmal ist es möglich, die Pflanzenfarbstoffe nach ihrer Funktion einzuteilen. Man unterscheidet:

- a) Euchrome Farbstoffe, mit optisch-physiologischer Funktion (Beispiel: Chlorophyll).
- b) Parachrome Farbstoffe, ohne optische, jedoch mit physiologischer Funktion (Beispiel: Anthocyane).
- c) Kryptochrome Farbstoffe, sie befinden sich in lichtfreien Organteilen und sind streng genommen keine Farbstoffe (Beispiel: Hämatoxylin im Kernholz).

Zum anderen kann man auch eine Einteilung nach der zytologischen Lokalisation vornehmen:

- a) Plasmochrome Farbstoffe sind plasma- bzw. plastidengebunden (Chlorophyll, Carotin).
- b) Chymochrome Farbstoffe sind zellsaftlöslich in den Vakuolen (Anthoxanthine, auch Carotinoid-Glykoside).
- c) Mer.branochrome Farbstoffe sind in der Zellwand lokalisierte Pigmente (Anthocyane in sehr fester Bindung; können nicht extrahiert werden).

Koloristisch gesehen haben die plasmochromen Farbstoffe den größten Einfluß auf die Farbgebung, besonders auch wegen der kugelförmigen Oberfläche, die entscheidend für das Absorptions- bzw. Reflexionsverhalten ist. In der Entwicklung folgt auf das plasmochrom-grüne Stadium, bedingt durch den Chlorophyllabbau in den Plastiden, ein plasmochrom-gelbes Stadium. Hier herrschen die Carotinoide koloristisch vor. Danach wird die Farbgebung häufig von den chymochromen Farbstoffen beeinflusst, z. B. bei den Petalen, wo wir weiße, gelbe, rote oder blaue Anthoxanthine finden. Daneben gibt es aber auch plasmochrom-gelbe Petalen, und auch Mischpigmentationen kommen vor. In der Reihenfolge plasmochrom-grün, plasmochrom-gelb, chymochrom findet also ein physiologischer Abbau statt. Die Farbe der Zelle ist also ein Indikator für den physiologischen Zustand. Hinsichtlich der Färbung befinden sich herbstlich gefärbte Laubblätter

im selben physiologischen Zustand wie die Blumenblätter und reifen Früchte. Über das Zustandekommen der Herbstfärbung hören wir später noch Genaueres, jetzt soll nur etwas über den Aufbau von Strahlenblüten gesagt werden. Sie besitzen häufig zwei oder mehrfarbige „Kokarden“, z. B. *Chrysanthemum carinatum* mit einer vierfarbigen Kokarde. Sie ist außen weiß, dann rot, gelb und grün. Die grüne Zone, die am Fruchtknoten liegt, ist nur 1 mm breit. Schematisch sieht das so aus (Abb.1):

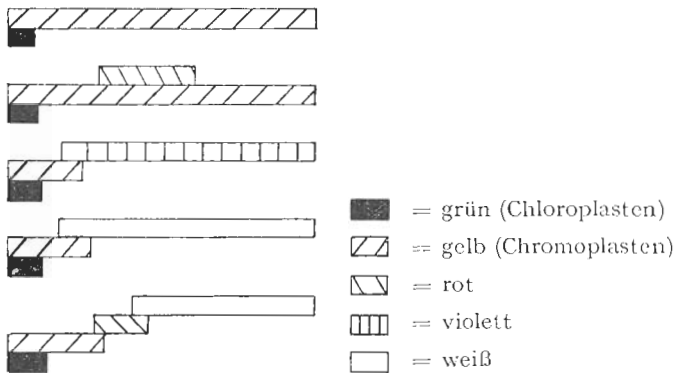


Abb. 1. Mehrfarbige „Kokarde“

In den verschiedenen Varietäten können die Übergänge scharf abgesetzt oder mehr verwaschen sein. Die Infloreszenzknospen der Strahlenblüten sind im frühen Entwicklungsstadium grünlich und werden erst bei der Entfaltung und weiteren Entwicklung mehrfarbig. Diese Polychromie offenbart die verschiedene Differenzierung der Zellen. Die Färbung erstreckt sich auf die papillös ausgebildeten oberen Epidermiszellen. In den mittleren und apikalen Geweben erfolgt ein Plastidenschwund, der Ausdruck einer physiologischen Reduktion der Zelle ist. Da sich die einzelnen Varietäten sehr verschieden verhalten, nimmt die Reduktion auch verschiedene Grade an. Schwindet nur das Chlorophyll, so folgt eine plasmochrome Gelbfärbung. Bilden sich noch zusätzlich Anthocyane, so wird die Kokarde dreifarbig gelb-rot-gelb. Sind die Carotinoide im mittleren und apikalen Teil des Strahlenblütenblattes verschwunden, so kommt es in diesem plastidenfreien Abschnitt zu einer chymochromen Färbung durch die Anthocyane oder Flavonole, diese können im letzteren Fall unter Umständen *in vivo* weiß erscheinen. Es können aber auch beide Farbstoffe gleichzeitig ausgebildet

werden. Diese Tatsache läßt sich auch als Hinweis für die enge biogenetische Verknüpfung von Anthocyanen und Flavonen werten; darüber jedoch später Genaueres.

I. Chlorophyll

Von den zahllosen Farbstoffen, die die Natur hervorbringt, besitzt das Chlorophyll lebenswichtige Bedeutung. Es ist der grüne Farbstoff des Pflanzenreichs, der seinen Namen nach einem gemeinsamen Vorschlag der französischen Chemiker Josef Pelletier und Josef Caventou erhielt und sich von griech. chloros = gelbgrün und phyllon = Blatt herleitet. Das Chlorophyll gehört zur Gruppe der Lipochrome, die im Pflanzenreich weit verbreitet vorkommen, und hat seinen Sitz in den Chloroplasten. Dies sind ei- oder linsenförmige, plattenartige sowie stern- oder bandförmige Körperchen (Abb. 2). Es tritt dort vergesellschaftet mit den gelben Farbstoffen, Carotin $C_{40}H_{56}$, Xanthophyll $C_{40}H_{50}O_2$ (griech. xanthos = gelb) und Xanthophyllepoxyd auf. In den Chlorophyll-Körnern ist das Chlorophyll nicht diffus verteilt, sondern befindet sich in den Grana, mikroskopisch gerade noch sichtbaren runden Scheibchen, die geldrollenartig übereinander liegen.

Da sich das Chlorophyll nur im Licht bilden kann, bleiben Pflanzen oder pflanzliche Teile im Dunkeln farblos bzw. wegen des Carotingehaltes gelblich; man nennt sie etioliert. Allerdings ist auch schon im Dunkeln eine farblose Vorstufe, das Protochlorophyll, vorhanden. Fehlt beim Wachstum unter normalen Lichtbedingungen stellenweise das Chlorophyll, so spricht man von panaschierten Blättern.

Die ersten Chlorophyllpräparationen enthielten häufig Eisen, was zu der Annahme verleitete, es sei ein integrierender Bestandteil des Moleküls. Erst später, als man feinere Reinigungsmethoden anwandte, erkannte man diesen Fehler. Allerdings hat das Eisen eine große Bedeutung für die Bildung des Chlorophylls in der Pflanze; fehlt es, kommt es zur Chlorose der Blätter. Sie wird häufig durch den Mangel an diesem wichtigen Spurenelement im Boden hervorgerufen.

Die Reindarstellung und Konstitutionsaufklärung des Chlorophylls beschäftigte bereits im 19. Jahrhundert zahlreiche Forscher, aber erst Richard Willstätter, unterstützt von seinem Mitarbeiter Stoll, gelang es, über diesen Stoff maßgebliche Erkenntnisse zu gewinnen und neue Erschließungsmethoden als wesentlichen Beitrag zu einer Konstitutionsaufklärung anzugeben. Für seine dritte und wichtigste Arbeit über das Chlorophyll, die er

1907 veröffentlichte, erhielt er im Jahre 1915 den Nobelpreis für Chemie. Nach weiteren Untersuchungen auf diesem Gebiet kamen Willstätter und Stoll sogar zu einer Teilsynthese des Chlorophylls, über die sie 1918 in einem gemeinsam verfaßten Buch „Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure“ berichteten.

Die endgültige Konstitutionsaufklärung des Chlorophylls gelang dann erst 1939 Hans Fischer, Professor an der Technischen Hochschule in München. Ihm war bereits 1928 die Synthese des Hämins, der Farbstoffkomponente des Hämoglobins in den roten Blutkörperchen, gelungen. Da

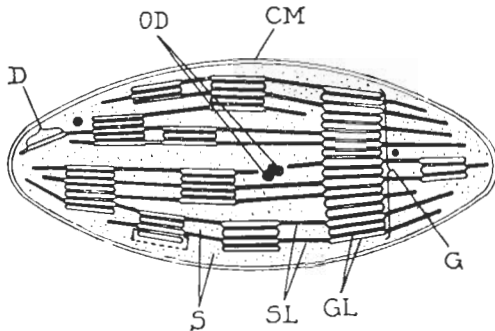


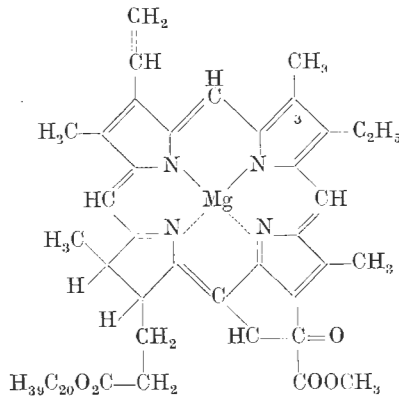
Abb. 2. Struktur eines Gersten-Chloroplasten (schematisiert). Nach von Wettstein, Brookhaven Symp. in Biology Nr. 11, 138 (1958).

CM = Doppelmembran des Chloroplasten S = Stroma G = Grana SL = Stromalamellen GL = Granalamellen D = Granunscheibchen OD = Osmiophile Tröpfchen

das Chlorophyll eine ganz ähnliche Konstitution wie das Hämin besitzt, kamen ihm seine früher gewonnenen Erfahrungen bei seinen Arbeiten am Chlorophyll zugute. Die von ihm angegebene Konstitutionsformel fand ihre Bestätigung in der Totalsynthese des Chlorophylls durch Professor Martin Strell und Dr. Kalojanoff, die am 7. 3. 1960 in der Zeitschrift „Angewandte Chemie“ veröffentlicht wurde.

Die Konstitutionsaufklärung wurde einmal durch die leichte Zersetzlichkeit des Chlorophylls erschwert, andererseits durch seinen uneinheitlichen Aufbau aus zwei Komponenten, dem blaugrünen Chlorophyll a $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$ und dem gelbgrünen Chlorophyll b $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$, die nahezu konstant im Verhältnis 3:1 auftreten. Charakteristisch ist für beide Chlorophylle ein Dihydroporphyrinring mit eingebautem isozyklischem Ring. Im übrigen

sind beide Komponenten völlig analog gebaut, nur befindet sich bei Chlorophyll b an Stelle der Methylgruppe in 3-Stellung ein Formylrest (siehe Formel 1). Beide Komponenten lassen sich durch Säulenchromatographie trennen (Willstätter und Stoll).

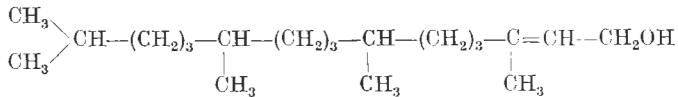


Formel 1

Chlorophyll a

Neben dem Chlorophyll der grünen Pflanzen ist in letzter Zeit noch ein Bakterienchlorophyll bekannt geworden, das Bakteriochlorin. Es ist chemisch dem grünen Blattfarbstoff sehr ähnlich und der Farbstoff vieler Purpurbakterien, z. B. der Thiorhodaceen (Schwefelbakterien).

Die Formel zeigt, daß das Chlorophyll ein Ester ist, und zwar ein Di-Ester. Bei alkalischer Verseifung spaltet es sich nämlich in Chlorophyllin, Methylalkohol und ein farbloses Öl, das Phytol. Dieses ist ein einfach ungesättigter primärer Alkohol $C_{20}H_{39}OH$ (siehe Formel 2), dessen Struktur 1928 von



Formel 2

Phytol

Fr. Gottwald Fischer aufgeklärt wurde. Wie das Hämin Eisen, so enthält das Chlorophyll ein Atom Magnesium im Molekül. Im Gegensatz zum Blutfarbstoff, der ein Proteid ist, hat Chlorophyll jedoch den Charakter eines Wachses. Die nahe Verwandtschaft der beiden Stoffe folgt auch noch daraus, daß beide nach Reduktion ein Gemisch von in beiden Fällen identischen bzw. sehr ähnlichen Pyrrolderivaten ergeben. Die nahe chemische Verwandtschaft der beiden für das Pflanzen- und Tierreich so grundlegend

wichtigen Substanzen erhärtet die These von einem gemeinsamen genetischen Ursprung von Tier und Pflanze.

Schon von schwachen Säuren wird Chlorophyll unter Braunfärbung zerstört, es entsteht Phäophytin, das kein Magnesium mehr enthält. Im Herbst kommt es zu einer raschen Zerstörung des Chlorophylls, dessen Menge schon vorher abgenommen hatte. Die im Blatt enthaltenen Carotinoide verändern sich nicht so schnell und führen zusammen mit Flavonen und Anthocyanen (= gelben bzw. blauen und roten Farbstoffen) zu der bunten herbstlichen Färbung des Laubes. Auch noch andere nicht erforschte Farbstoffe sind dafür verantwortlich; so verestert sich im Herbst zum Teil das Xanthophyll, weshalb im herbstlichen Blatt mehr Farbwachse als im Sommer zu finden sind.

Ähnlich vollzieht sich auch der Farbumschlag bei der Reifung der Früchte; die von Carotinoiden herrührende gelbe Färbung der Banane ist auch bei unreifen Früchten schon vorhanden, jedoch vom Chlorophyll überdeckt. An der Ausbildung der roten Farbe der reifen Äpfel sind Carotinoide und zum Teil Anthocyane beteiligt. Auch hier verschwindet das Chlorophyll im Verlauf des Reifeprozesses. Bei der Tomate haben wir im ersten Stadium der Entwicklung der Frucht synthetische Prozesse und Chlorophyllanhäufung vorherrschend, während zur Reifezeit durch oxydative Prozesse das Chlorophyll zerstört wird und gleichzeitig Carotinoide gebildet werden. Auch in den reifen Tomaten ist jedoch noch Chlorophyll nachweisbar. Andere Früchte bleiben nicht auf dem plasmochromen Stadium stehen, sondern erreichen das chymochrome, z. B. die Johannisbeere.

Die zahlreichen Nuancierungen der Herbstfärbung kommen durch das Zusammenwirken einer Reihe von Faktoren zustande:

1. Durch den Grad des Chlorophyllabbaus (Grünwert),
2. durch Carotinoide (Gelbwert),
3. durch Anthocyane (Blauwert),
4. durch Flavonoide,
5. durch Catechine und Phlobaphene (Braunwert).

Die Verfärbung der Blumenblätter und reifenden Früchte ist Ausdruck desselben physiologischen Abbauprozesses wie bei den sich herbstlich verfärbenden Laubblättern. Auf diese Tatsache wies schon Lamarck 1778 hin. Über Einzelheiten der Zusammensetzung der die Herbstströte bedingenden Farbstoffe ist bei diesen hingewiesen.

Der Gehalt trockener Blätter an Chlorophyll beträgt 0,6—1,2%.

Seine grundlegende Bedeutung erhält das Chlorophyll jedoch als wichtigster Bestandteil bei der Photosynthese der Pflanzen. Ohne das Chlorophyll wäre dieser Prozeß, jedenfalls in dieser Form, nicht möglich. Da ohne die photosynthetische Leistung der Pflanzen aber überhaupt kein höheres Leben vorstellbar ist, kann man die Bedeutung dieses Stoffes schlechthin nicht überschätzen. Nach den derzeitigen Vorstellungen vom Ablauf dieses außerordentlich komplizierten und verwickelten Prozesses ist das Chlorophyll wahrscheinlich nicht nur der Sensibilisator der Photoreaktion, sondern nimmt direkt an der Primärreaktion teil (Otto Warburg, 1956). Kohlendioxyd wird danach im Chlorophyll gebunden und dieses Kohlendioxyd im Licht unter O_2 -Entwicklung zur Stufe der Kohlenhydrate reduziert (Zucker, Stärke). Die Menge des entwickelten O_2 steht in einem genauen stöchiometrischen Verhältnis zum Chlorophyllgehalt der Zellen. Die Reaktion verläuft also innerhalb des Chlorophyll-Moleküls, das das Licht absorbiert. Das Kohlendioxyd ist jedoch so locker gebunden, daß es bei der Extraktion des Chlorophylls aus dem Blatt verlorenght und also auch in den Formeln nicht enthalten ist. Die direkte Quelle des Kohlendioxyds, das letztlich aus der Luft stammt, ist die Glutaminsäure. Weiteres über den Ablauf der Photosynthese kann an dieser Stelle leider nicht ausgeführt werden¹⁾.

Gleich der visuell sichtbaren Farbe ist natürlich auch das Absorptionsspektrum von Chlorophyll a und Chlorophyll b verschieden. Es zeigt sich, daß die Photosynthese bei Wellenlängen der maximalen Absorption der Chlorophylle auch ihre maximale Geschwindigkeit erreicht. Nach Zechmeister beträgt die gesamte Photosyntheseleistung der grünen Pflanzen in einem Jahr 100 Millionen t.

II. Carotinoide

Ebenso wie die Chlorophylle gehören die Carotinoide zu den lipochromen Farbstoffen, d. h., sie sind fettlöslich. Sie finden sich deshalb im Gegensatz zu den später zu besprechenden Anthoxanthinen nicht im Zellsaft, sondern in den Chromatophoren, den Chloroplasten bzw. Chromoplasten. Weiter sind sie in pflanzlichen Fetten angereichert, z. B. im Palmöl, und gelangen durch den Verzehr auch in die tierischen Fette. Die Carotinoide sind gelbrot gefärbte Stoffe, z. T. Kohlenwasserstoffe, z. T. sauerstoffhaltige Verbindungen.

¹⁾ Vgl. Richter, K. H. (1958): Photosynthese grüner Pflanzen — Die Neue Brehm-Bücherei 206.