

Wählte man als Maß für die Resonanzabsorption bei der Geschwindigkeit 0 den Quotientenausdruck

$\frac{\text{Zählrate } N(v=\infty)}{\text{Zählrate } N(v=0)} - 100\%$, so ergab sich ca. 7 Prozent.

Wenn — wie hier — für die ^{57}Fe -Atome verschiedene chemische Bindungsverhältnisse im Quell- und Absorbermaterial vorliegen, so kann die dadurch bedingte energetische Verschiebung so beträchtlich sein, daß die gefundenen Zählraten bei Ruhe ($v=0$) und bei sehr schneller Bewegung ($v=\infty$) sich praktisch kaum unterscheiden. Erst die Ausmessung von Zwischenwerten auf der Geschwindigkeitsskala kann dann die bestehenden Resonanzabsorptions-Maxima aufdecken. Hierauf wurde von KISTNER und SUNYAR¹⁷ (am Beispiel des Fe_2O_3) sowie von WU¹⁸ und Mitarbb. nachdrücklich hingewiesen. Ist ferner die Apparatur so angelegt, daß die gleichgroßen positiven und negativen Geschwindigkeiten zugeordneten Zählraten *zusammen* erfaßt werden, so kommen etwaige Asymmetrien des Geschwindigkeitsspektrums nicht zum Ausdruck; Form und Lage der Resonanzkurve erfahren Veränderungen. Aus diesen Gründen kann aus den hier gemessenen Werten noch nicht der Schluß gezogen werden, daß das Maximum der Absorption exakt bei $v=0$ liegt, eine chemische Verschiebung also nicht existiert.

2. am Haemoglobin

Kristallisiertes Haemoglobin hat einen Eisengehalt von 0,33 Prozent. Im Vergleich zum Haemin hätten daher noch etwas größere Schichtdicken benutzt werden können (was aus äußeren Gründen nicht möglich war). Da es nicht das Anliegen einer ersten Erprobung sein konnte, definierte, frisch hergestellte Haemoglobinsorten zu untersuchen — Experimente hierzu sind in Vorbereitung —, wurde das aus Rinderblut gewonnene

Haemoglobin der Fa. E. Merck in Pulverform verwendet, das in die Meßkammer eingedrückt wurde. Bei einer Schichtdicke von 7 mm ergab sich für die Absorption:

$$\frac{N(v=\infty)=278\,025}{N(v=0)=276\,640} - 100\% \approx 0,5\%, \text{ ein Wert, der vermut-}$$

lich noch nicht das erreichbare Maximum darstellt und überdies durch die Verwendung einer mit ^{57}Fe angereicherten Substanz erhöht werden kann.

Aus den Experimenten ging hervor, daß es sowohl bei Eisenporphyrinen wie bei Haemoglobinen möglich ist, ohne Abkühlung auf tiefe Temperaturen eine rückstoßfreie Resonanzabsorption der 14,4keV-Linie des ^{57}Fe zu erhalten. Da viele, für Funktion und Verhalten der einzelnen Derivate charakteristische Bindungen direkt am zentralen Eisenatom angreifen, sollten solche Verschiedenheiten in einer Veränderung des Anteils der rückstoßfrei absorbierten Quanten (bei einer bestimmten Temperatur) oder in einer Verschiebung der Linienlagen im Geschwindigkeitsdiagramm zum Ausdruck kommen. Die magnetochemischen Differenzen (Oxy- und Carbonmonoxyhaemoglobin sind diamagnetisch, Haemoglobin ist paramagnetisch) sowie die Wechsel der Wertigkeitsstufe des Eisens dürften ebenfalls von Einfluß sein. Schließlich könnte die Beobachtung des Absorptionsspektrums $N(v)$ als Funktion der Absorbertemperatur Aufschlüsse über einsetzende Bindungsänderungen geben. Der Vorzug des Meßverfahrens liegt in der Unmittelbarkeit, mit der Informationen über die energetische Situation am Kernort selbst (bei relativen Empfindlichkeiten $\delta E/E_0$ von der Größenordnung $1:10^{15}$ erhalten werden können).

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. J. K. MAJOR für wertvolle Diskussionen und Hinweise sowie Herrn D. DORNIER für seine Hilfe bei den Messungen. Für die Gewährung eines Gastaufenthaltes an seinem Institut danke ich Herrn Prof. H. MAIER-LEIBNITZ herzlich.

¹⁷ O. C. KISTNER u. A. W. SUNYAR, Phys. Rev. Lett. **5**, 412 [1960].

¹⁸ C. S. WU, Y. K. LEE, N. BENCZER-KOLLER u. P. SIMMS, Phys. Rev. Lett. **5**, 432 [1960].

Astragalin und Paeonosid — die Hauptglykoside des Schneeballs (*Viburnum opulus* L.)

VON KURT EGGER

Botanisches Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforsch. **17** b, 139—141 [1962]; eingeg. am 28. September 1961)

Extrakte von *Viburnum*-Blüten und weißen Pfingstrosen zeigen im Chromatogramm überraschend ähnliche chymochrome Pigmentgarnituren. Die beiden Hauptpigmente der weißen Pfingstrose sind Astragalin und Paeonosid¹ — das ist Kaempferol-3,7-diglucosid, eine dort erstmals beobachtete und isolierte Verbindung. Enthält *Viburnum opulus* ebenfalls diese Glykoside?

ROLLER² beschreibt die Glykoside des Schneeballs in seiner Arbeit über Flavonoide in weißen Blumenblät-

tern: Sechs Verbindungen mit R_f -Werten im Partridge-Gemisch zwischen 0,118 und 0,705 ergeben bei der Hydrolyse alle Kaempferol und erweisen sich im Zirkontest als 3-Glykoside. Die am höchsten wandernde Substanz stimmt in Chromatogramm mit Astragalin überein.

Kommen in den Blüten nur Kaempferolglykoside vor? Die Hydrolyse zeigt: neben Kaempferol tritt noch eine geringe Menge Quercetin auf. Das Glykosidmuster ist also noch komplizierter, ein zuverlässiges Bild gibt das zweidimensionale Chromatogramm. Entwickelt man — auf sehr hartem Papier wie Macherey, Nagel & Co. 263 — in erster Richtung mit Partridge-Gemisch, danach in zweiter Richtung mit Wasser, dem einige Tropfen Essigsäure zugesetzt sind, so erhält man die Übersicht der Abb. 1:

¹ K. EGGER, Z. Naturforsch. **16** b, 430 [1961].

² K. ROLLER, Z. Botanik **44**, 477 [1956].

1. Im Papierchromatogramm sind zehn Glykoside zu unterscheiden. 7 sind Abkömmlinge des Kaempferols, 3 des Quercetins.

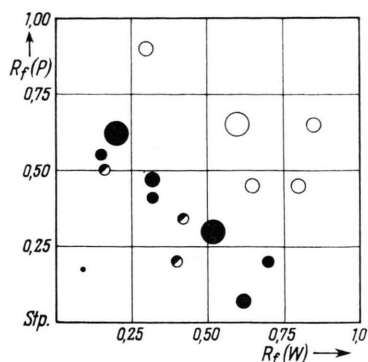


Abb. 1. Schematische Wiedergabe eines zweidimensionalen Chromatogrammes mit Extrakt aus *Viburnum*-Blüten. Die Größe der Kreise deutet das Mengenverhältnis ungefähr an. Schwarz: Kaempferolglykosid, schwarz-weiß: Quercetinglykosid, weiß: blau fluoreszierende Verbindungen (Zimtsäuren und andere). Stp: Startpunkt. Abweichungen von den Chromatogrammen Rollers rühren von der Verwendung anderer Papiersorten her. Hier: Macherey, Nagel & co. 263.

2. Zwei Kaempferolglykoside mit $R_f(P)$ 0,30 und 0,62 sind Hauptpigmente.

Die Quercetinglykoside verraten sich durch ihre spezifische Reaktion mit Benedicts Reagenz. Sie fluoreszieren nicht, wie die Verbindungen des Kaempferols, nach dem Sprühen, sondern werden dunkelbraun³:

Kurze Bezeichnung	Menge	UV	UV, Zr	UV, B ₆	$R_f(P)$	$R_f(W)$
K ₁	++	db	grg	zg	0,07	0,62
K ₂	+	db	grg	zg	0,20	0,70
K ₃	+++	db	grg	zg	0,30	0,52
K ₄	++	db	grg	zg	0,41	0,42
K ₅	++	db	grg	zg	0,47	0,32
K ₆	+	db	zg	org	0,55	0,15
K ₇	+++	db	zg	org	0,62	0,20
Q ₁	+	db	org	db	0,20	0,40
Q ₂	+	db	org	db	0,34	0,42
Q ₃	+	db	org	db	0,50	0,16

Tab. 1. R_f -Werte und Reaktionen der *Viburnum*-Glykoside. Abkürzungen: K = Kaempferol-, Q = Quercetin-Glykosid; +: in Spuren, ++: gut nachweisbar, +++: in hoher Konzentration (über 1%), UV = nahes Ultraviolett, Zr = Zirkonoxchlorid, B = Benedicts Reagenz (basisches Cu²⁺-Zitrat), $R_f(P)$: in Partridge-Gemisch, $R_f(W)$: in Wasser, db = dunkelbraun, grg = grüngelb, zg = zitronengelb.

Die Hauptpigmente, hier mit der Kurzbezeichnung K₃ und K₇, lassen sich im Chromatogramm nicht von

Paeonosid (K₃) und Astragalin (K₇) unterscheiden. Ob sie mit diesen identisch sind, muß sich an den isolierten Substanzen erweisen. Ihre Reindarstellung gelingt aus dem wäßrigen Blütenextrakt durch Reinigen über Bleifällung und Chromatographie an Polyamid nach folgender Vorschrift:

Der zu Sirup eingedickte wäßrige Extrakt aus 1 kg *Viburnum*-Blüten wird in heißes Methanol eingegossen. Mit dem entstehenden Niederschlag entfernt man den Hauptteil der Ballaststoffe. Das Filtrat gibt nach dem Verdampfen des Methanols eine klare wäßrige Lösung. Essigester entzieht ihr die Monoside des Kaempferols, die übrigen Verbindungen bleiben in der wäßrigen Phase zurück.

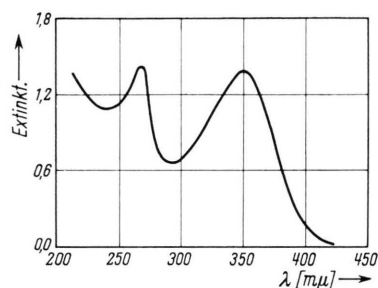


Abb. 2. UV-Spektrum von Paeonosid (Kaempferol-3,7-diglucosid).

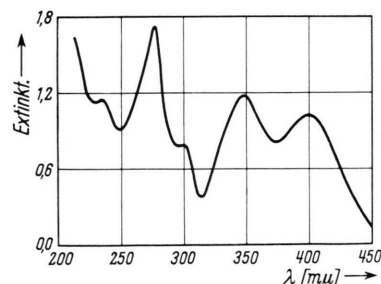


Abb. 3. UV-Spektrum des Paeonosid-Aluminiumchlorid-Chelates.

1. Das Äthylacetat destilliert auf dem heißen Wasserbad ab. Ausschütteln mit Petroläther entfernt Fette und Wachse. Das Astragalin kristallisiert aus der mit Butanol und Eisessig verdünnten Lösung aus. Zweimaliges Umkristallisieren aus verdünntem Eisessig befreit von letzten Begleitpigmenten. Ausbeute: 1,2 g = 120 mg-% bezogen auf frische Blüten.

2. Die Glykoside in der wäßrigen Phase fallen bei Zusatz von Ammoniak und Bleiacetat aus. Das Filtrat ist flavonfrei. Mit Methanol verdünnte Schwefelsäure entfärbt den gereinigten Niederschlag, wobei die Glykoside in Lösung gehen. Das Bleisulfat setzt sich am Boden ab. Perlonspulver⁴ absorbiert die Glykoside aus dieser Lösung quantitativ (in einer Säule von d : 5 cm, l : 35–40 cm). 15-proz. Methanol⁵ trennt die 3,7-Di-

³ H. REZNIK u. K. EGGER, Z. analyt. Chem. **183**, 196 [1961].

⁵ K. EGGER, Z. analyt. Chem. **182**, 161 [1961].

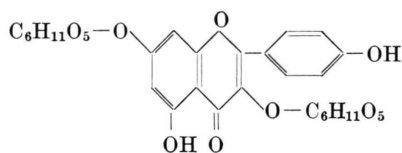
⁴ L. HÖRHAMMER, H. WAGNER u. W. LEEB, Naturwissenschaften **44**, 513 [1957].

glucoside von den nicht wandernden 3-Monosiden. Die im UV-Licht dunkel erscheinende Bande ergibt die Hauptfraktion, aus der beim Stehen das Paeonosid rasch auskristallisiert. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus 95-proz. Äthanol ist es frei von Begleitstoffen. Ausbeute 0,9 g = 90 mg-% bezogen auf frische Blüten.

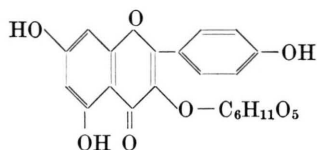
Die chemische Analyse der isolierten Substanzen bestätigt den chromatographischen Befund:

K₃ ist mit Paeonosid, dem vor kurzem vom Verfasser beschriebenen¹ Kaempferol-3.7-diglucosid, identisch;

K₇ ist identisch mit Astragalin, wie schon ROLLER² auf Grund des chromatographischen Vergleichs angenommen hatte.



Paeonosid, Schmp. 233 °C



Astragalin, Schmp. 178 °C (Lit.)

K₃, Paeonosid, läßt sich partiell zu Populnin (Kaempferol-7-glucosid) mit dem Schmp. 246 °C hydrolysieren, wobei ein Mol Glucose abgespalten wird. Unter schärferen Bedingungen (3-n. H₂SO₄, 60 Min.) entstehen Kaempferol und zwei Mole Glucose. Das UV-Spektrum (Abb. 2, 3) stimmt ebenso wie das IR-Spektrum mit den Spektren des Paeonosids überein. Das UV-Spektrum zeigt Maxima bei 267, 351 und nach Zusatz von AlCl₃ 234, 276, 300, 348 und 399 mμ. Die aus 95-proz. Äthanol kristallisierte Substanz schmilzt bei 233 °C, beim Mischen mit authentischem Paeonosid des gleichen Festpunkts erfährt dieser keine Depression. Die Elementaranalyse ergibt, wenn die Verbindung in der Kälte über P₂O₅ getrocknet wird: C 46,0%, H 5,65 Prozent. Für Paeonosid + fünf Mole Wasser errechnet sich: C 46,2%, H 5,71 Prozent. Paeonosid kristallisiert anscheinend stets mit 5 Molen Wasser, der Wert läßt sich gut reproduzieren.

K₇, Astragalin, hydrolysiert zu äquimolekularen Mengen Kaempferol und Glucose. Die Elementaranalyse — C 53,93%, H 4,92% — stimmt mit den für Astragalin + ein Mol Wasser berechneten Werten — C 54,0%, H 4,73% — gut überein. UV- und IR-Spektren⁶ sind mit den authentischen identisch. Der Schmelzpunkt (176 °C) erleidet beim Mischen mit Vergleichssubstanz vom selben Festpunkt keine Depression.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Förderung der Arbeit.

⁶ K. EGGER u. H. REZNIK, *Planta* **57**, 239 [1961].

BESPRECHUNG

Handbuch der Pflanzenphysiologie. Band 12: **Pflanzenatmung einschließlich Gärungen und Säurestoffwechsel.** Herausgegeben von W. RUHLAND. Springer-Verlag, Berlin-Wilmersdorf 1960. Teil 1: CCLXXX, 1121 S. mit 137 Abb.; Teil 2: XX, 2421 S. mit 215 Abb.; Preis geb. Teil 1 und Teil 2 DM 598,—.

Die Fülle des Materials, welches in 61 Einzelbeiträgen zusammengetragen wurde, hat die Herausgabe dieses Bandes in zwei Teilen notwendig gemacht; im ersten sind alle Beiträge vereint, welche die chemischen Vorgänge bei der Sauerstoffatmung und der Gärung behandeln. Der zweite Teil ist dem Gas-Stoffwechsel, der Biologie der Atmung und dem Säurestoffwechsel der Pflanzen gewidmet; er schließt mit der Behandlung der Kohlenstoff-Bilanz in der Biosphäre.

Eine Würdigung des Lebens und Schaffens von WILHELM RUHLAND, dem verstorbenen Herausgeber dieses Handbuches, von H. ULLRICH ist dem Bande vorangestellt. In der folgenden einleitenden Übersicht hat J. WOLF, als Band-Herausgeber, die wesentlichen Tatsachen der Einzelbeiträge zusammengefaßt, wodurch dem Leser der Einblick in die Zusammenhänge zweifellos erleichtert wird; erfreulicherweise sind darin auch neuere Befunde, welche aus terminlichen Gründen in

den Einzeldarstellungen nicht mehr berücksichtigt werden konnten, aufgenommen worden. Zwar wird hierdurch der Rahmen einer Übersicht gesprengt, doch muß der Versuch positiv bewertet werden, den raschen Fortschritten auf den behandelten Sachgebieten in jüngster Zeit auf diese Weise gerecht zu werden.

Im ersten Beitrag gibt M. THOMAS einen historischen Überblick der Entwicklung des Begriffes der pflanzlichen Atmung. Dem organischen (G. KROTKOV) und dem anorganischen Substrat (H. ENGEL) von Sauerstoffatmung und Gärung sind die folgenden Beiträge gewidmet. Die Behandlung des Chemismus dieser Prozesse beginnt mit einem Artikel von G. v. EHRENSTEIN und R. BONNICHSEN über die biologischen Oxydoreduktionen und Oxydationen. Sie wird fortgeführt mit Beiträgen über Redoxpotentiale (E. C. SLATER) und über Gruppenpotentiale (R. S. BANDURSKI). Einen breiten Raum nimmt die Behandlung der bei beiden Prozessen aktiven Enzyme ein: Pyridinnucleotid-Dehydrogenasen (K. HASSE), Flavin-Enzyme (B. J. D. MEEUSE), Succinoxid-Dehydrogenase (H. SCHLEYER), das Cytochrom-Cytochromoxydase-System (H. LUNDEGARDH), Hydroperoxydasen (R. H. BURRIS), Phenoloxidasen und Ascorbinsäureoxydase (W. FRANKE), Oxydationsenzyme mit un-