

Nachweis von Actinioerythrin in der Roten Seearbe (*Mullus barbatus* L.) (Pisces; Teleostei; Mullidae)

Actinioerythrin in *Mullus barbatus* L.
(Pisces; Teleostei; Mullidae)

Franz-C. Czygan und Almuth Krüger

Lehrstuhl für Pharmazeutische Biologie der Universität
Würzburg, Mittlerer Dallenbergweg 64, D-8700 Würzburg

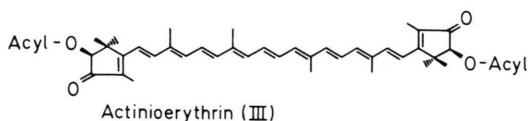
Z. Naturforsch. **37 c**, 340–341 (1982);
eingegangen am 23. November 1981

Mullus barbatus, Carotenoids, Actinioerythrin, Astaxanthin

Actinioerythrin has been isolated together with astaxanthin-esters and β -carotene from different samples of *Mullus barbatus* for the first time.

Auf der Suche nach günstigen Objekten zur Isolierung authentischer Carotinoide als Vergleichssubstanzen für unsere Untersuchungen zum Stoffwechsel pflanzlicher und tierischer Keto-Carotinoide [1, 2], analysierten wir die Farbstoffe der auffallend roten Seearbe (*Mullus barbatus*). Schon die alten Römer bewunderten bei ihren Festgelagen das Farbspiel dieses von ihnen gastronomisch hochgeschätzten Seefisches. Seinen römischen Namen „mullus“ soll er bekommen haben, da der Farbton seines Fleisches an die rote Fußbekleidung der römischen Konsuln und später der Kaiser erinnerte.

Zu unserer Überraschung fanden wir in einigen Proben dieses Knochenfisches neben β -Carotin (I) und Estern des Astaxanthins (II) Actinioerythrin (III = 3,3'-Dihydroxy-2,2'-dinor- β,β -carotin-4,4'-dion-3,3'-diacylat). Bisher wurde unseres Wissens III nur in einigen Formen aller Unterarten von *Actinia equina* [3–6], in *Actinia cari* [6], in *Actinia striata* [6], in *Actinia tenebrosa* [6] sowie in *Bolocera tuediae* [7] und in *Bunodosoma granulifera* [8] nachgewiesen.



3,3' - Dihydroxy - 2,2' - dinor - β,β - carotin - 4,4' - di -
on - 3,3' - diacylat

Um zu prüfen, inwieweit III innerhalb der Art *Mullus barbatus* verbreitet ist, untersuchten wir von

1968 bis 1975 elf Fischproben, die wir aus dem hiesigen Fischhandel bezogen. Dabei fanden wir vier Mal III neben I und II (außerdem in Spuren weitere nicht näher identifizierte Carotinoide) und sieben Mal nur I und II. Das sporadische Vorkommen von III in Einzelexemplaren der Seearbe (oder in bestimmten Formenkreisen, was bisher nicht zu entscheiden ist) wirft zwei Hauptfragen auf:

- Wurde III von einzelnen Fischen mit dem Futter (z. B. *Actinia equina*) zufällig aufgenommen und im Fleisch gespeichert?
- Kann III von einigen Formen (Rassen?) der Seearbe aus Nahrungscarotinoiden biosynthetisiert werden?

Hier liegt es nahe, an Keto-Carotinoide vom Typ des Astaxanthins zu denken, die in den bevorzugt als Futter genutzten Crustaceen sicherlich reichlich vorhanden sind. Daß die Astaxanthin-Actinioerythrin-Umwandlung nicht nur chemisch-synthetisch [9, 10], sondern auch in biologischen Systemen möglich ist, zeigten Fütterungsversuche mit *Actinia*-Arten [6]. Es konnte eindeutig nachgewiesen werden, daß z. B. die roten Formen von *Actinia equina* nach Aufnahme von Canthaxanthin und Astaxanthin III bilden. Im Gegensatz dazu können braune Formen dieser Art aufgenommene Keto-Carotinoide nur speichern.

Es wäre daher sicherlich auch von allgemeinbiologischen Interessen zu klären, inwieweit die Fähigkeit einiger Formen der Roten Seearbe zur Synthese von III genetisch festgelegt ist. Diese Fragen könnten jedoch nur durch Fütterungsversuche unter genau definierten Halterungsbedingungen mit Fischen bekannter Herkunft beantwortet werden.

Methodische Angaben zur Isolierung der Carotinoide

5 kg tiefgefrorener Fisch wurden in kleinen Portionen mit Aceton bis zur Farblosigkeit extrahiert. Aus dem intensiv rot gefärbten Extrakt wurde der größte Teil der farblosen Lipide bei -25°C ausgefroren. Die in Petroläther (Kp $50-70^{\circ}\text{C}$) überführten Farbstoffe wurden an einer Kieselgel-Säule mit Petroläther und steigenden Anteilen (bis 20%) Diäthyläther von den restlichen farblosen Lipiden gereinigt und in drei Hauptfraktionen aufgetrennt. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus *n*-Hexan konnten I und III in reiner Form gewonnen werden.

II wurde mit methanolischer KOH (10%ig) verseift und das aus **II** entstandene Astacin (**IV**) zweimal aus Aceton/*n*-Hexan umkristallisiert. **I**, **III** und **IV** identifizierten wir anhand ihrer Spektren und aufgrund der an anderer Stelle mitgeteilten Daten [4–6, 11] (IR, Schmelzpunkt, Oxim-Bildung). Zusätzlich wurden **I**, **II**, **III** und **IV** dünnschichtchromatographisch (System bei 5) mit authentischen Substanzen (**I**: synthetisch; **III**, **II** bzw. **IV**: aus *Actinia equina* isoliert) verglichen. Der Anteil der Einzelcarotinoide an den Gesamtcarotinoiden schwankte

bei den vier actinioerythrinhaltigen Fischproben folgendermaßen: **I** zwischen 5 und 15%, **II** zwischen 70 und 80%, **III** zwischen 15 und 20%.

Dank

Herrn Prof. Dr. H. Bestmann (Inst. f. Organ. Chemie d. Univ. Erlangen) danken wir für die Aufnahme der IR-Spektren der Carotinoide (**I**, **III**, **IV**), der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Sachbeihilfen.

- [1] F.-C. Czygan, Arch. Hydrobiol. Suppl. **60**, **4**, 470 (1982).
- [2] H. Seefried u. F.-C. Czygan, Z. Naturforsch. **33 c**, 671 (1978).
- [3] E. Lederer, C. R. Seanc. Soc. Biol. **113**, 1391 (1933).
- [4] S. Hertzberg u. S. Liaaen-Jensen, Acta Chem. Scand. **22**, 1714 (1968). S. Hertzberg, S. Liaaen-Jensen, C. R. Enzell u. G. W. Francis, Acta Chem. Scand. **23**, 3290 (1969).
- [5] F.-C. Czygan u. H. Seefried, Z. Naturforsch. **25 b**, 761 (1970).
- [6] H. Seefried, Stoffwechsel der Carotinoide und Variabilität der Pigmentzusammensetzung in der Gattung Actinia. Dissertation Würzburg 1981.
- [7] R. R. Upadhyay u. S. Liaaen-Jensen, Acta Chem. Scand. **24**, 3055 (1970).
- [8] R. D. LeBoeuf, S. A. McCommas, N. R. Howe u. J. D. Tauber, Comp. Biochem. Physiol. **68 B**, 25 (1981).
- [9] R. Holzel, A. P. Leftwick u. B. C. L. Weedon, Chem. Commun. 1969, **128**, (1969).
- [10] F. Kienzle u. R. E. Minder, Helv. Chim. Acta **61**, 242 (1978).
- [11] F.-C. Czygan, Arch. Mikrobiol. **61**, 81 (1968).