ANTONI KOZŁOWSKI

Zakład Ogrodnictwa Uniwersytetu Poznańskiego

**ANTOCJANOGEN LIŚCI KARŁOWATEGO,
KĘDZIERZAWEGO JARMUŻU ZIELONEGO**
(*BRASSICA OLERACEA* VAR. *ACEPHALA* SUBVAR.
SABELLICA).

(On the anthocyanogen found in leaves of curled
green dwarf kale).

(*Brassica oleracea* var. *acephala*, subvar. *Sabellica*).

WSTĘP.

Jarmuż tworzy liczne odmiany, z których jedne wytwarzają w swych liściach antocjan, podczas gdy inne są pozbawione tej zdolności. Spotyka się więc tu pewną analogię do obecności wzgl. braku antocjanu w płatkach kwiatów rozmaitych odmian tego samego gatunku, jak np. bratka (*Viola tricolor*), róży (*Rosa* sp.), irysu (*Iris* sp.), astru (*Aster* sp.), goździka (*Dianthus* sp.), pelargonii (*Pelargonium* sp.), dalii (*Dahlia* sp.), floksu (*Flox* sp.) i bardzo wielu innych. Podczas gdy u jednych z nich znajduje się antocjan, jako taki lub w postaci jego bezbarwnej pseudozasady, u innych jego miejsce zajmują żółte związki flawonowe. Analogia owa pozwala przypuszczać, że także liście zielonych odmian jarmużu zawierają jakieś substancje genetycznie spokrewnione z antocjanem odmian jarmużu o liściach czerwono wzgl. fioletowo zabarwionych.

W celu rozwiązania tego zagadnienia, wybrał autor w tytule podaną odmianę jarmużu, której liście są przez cały okres wegetacyjny zielone, mają brzegi żółtawo zabarwione

i są wolne zarówno od antocjanu czerwonego jak i jego bezbarwnej pseudozasady; przyziemne jego liście tracą w jesieni chlorofil, zabarwiają się intensywnie żółto a często, zwłaszcza w pogodną jesień, lekko fioletowo. Barwa żółta tych liści pochodzi częściowo od karotynoidów a częściowo także od glukozydu aromatycznego, bliżej jeszcze nieokreślonego, który pod względem jego reakcyj barwnych przypomina chromogen respiracyjny wykryty przez autora w nasionach grochu (*Acta Soc. Bot. Pol.* 12, 275 (1935); 14, 49 (1937)). W obu przypadkach nasuwa się przypuszczenie, że w odpowiednich warunkach owe glukozydy dają początek antocjanowi czyli służą jako antocjanogeny a zarazem jako chromogeny respiracyjne w procesach oksydacyjno-redukcyjnych. Substancje te są bardzo nietrwałe, wskutek czego, przy stosowaniu niezbyt kosztownych metod, trudno je otrzymać w większej ilości w stanie niezmienionym. Określenie przeto ich chemicznej budowy będzie później omawiane; na razie już tu zaznaczyć należy, że są one spokrewnione z flawonolami, różniąc się jednak od tych zarówno swą labilnością jak i łatwością, z jaką ulegają utlenieniu na barwiki czerwone. Dzięki właśnie tej ostatniej własności, można je łatwo wykryć w liściach zarówno jarmużu, jak i wielu innych roślin, metodami niżej opisanymi.

Część eksperymentalna.

WYKAZANIE OBECNOŚCI ANTOCJANOGENU W LIŚCIACH ZIELONEGO JARMUŻU.

Świeże, zielonawo-żółte lub żółte liście jarmużu wrzucono do wrzącej wody i podtrzymano w naczyniu temperaturę 85° — 90° przez 5 — 10 minut, poczym pozostawiono materiał w temperaturze pokojowej przez 3 — 6 godzin. Odlany ekstrakt zadawano roztworem obojętnego octanu ołowiu, jak długo wypadał osad. Filtrat po tym osadzie zubożono wodorotlenkiem baru i zmieszano z niedużą ilością roztworu zasadowego octanu ołowiu. Żółty osad, w ten sposób wytworzony, odsączono i rozłożono 10% kwasem siarkowym. Filtrat po siarczanieniu ołowiu, zawierający około 2% wolnego kwasu siarkowego, miał barwę żółtą, której nie zmieniał nawet po krótkim ogrzaniu do wrzenia, przybierał jednak barwę czerwoną o fioletowym odcieniu w następujących warunkach:

- 1) w ciągu 24 — 48 godzin w temperaturze pokojowej,
- 2) w ciągu 3 — 4 godzin w temperaturze 90° — 100°,
- 3) momentalnie po ogrzaniu do wrzenia w obecności śladów chlorku żelazowego,
- 4) w ciągu 1 — 5 minut w temperaturze pokojowej po dodaniu drobnej ilości silnie rozcieńczonego roztworu dwuchromianu potasu, a jeszcze szybciej po lekkim ogrzaniu,
- 5) momentalnie po dodaniu kropli rozcieńczonej jodyny i ogrzaniu do wrzenia,
- 6) momentalnie po dodaniu kropli wody bromowej w temperaturze pokojowej,
- 7) momentalnie po dodaniu kropli 1% wody utlenionej i lekkim ogrzaniu,
- 8) momentalnie podczas dodawania po kropli 0,1% roztworu nadmanganianu potasu.

Już nieznaczny nadmiar któregokolwiek z powyższych odczynników powodował zanik barwy przezeń wywołanej. Tak samo utleniająco działały, jakkolwiek powolniej, sole ołowiu i rtęci i to zarówno przy reakcji kwaśnej jak i alkalicznej. Pośrednio można otrzymać barwik czerwony także przez utlenianie nadsiarczanem amonu przy reakcji alkalicznej i następne zakwaszenie płynu kwasem siarkowym. Utleniające działanie ołowiu poznać po tym, że nieświeży osad antocjanogenu, otrzymany przy pomocy zasadowego octanu ołowiu, daje czerwony barwik natychmiast po jego rozłożeniu zapomocą kwasu siarkowego. Barwik czerwony, jakkolwiek z powyższych metod 3—8 otrzymany, zachowuje jeszcze cechy glukozydu; przy wstrząsaniu jego wodnego roztworu z alkoholem amyłowym, nie przechodzi w warstwę tego ostatniego, bez uprzedniej hydrolizy. Po zalkalizowaniu jego roztworu wodnego, barwa czerwona przechodzi w żółtą i powraca po następnym zakwaszeniu płynu. Antocjanogen rozpuszcza się łatwo w wodzie i w alkoholu metylowym, nieco trudniej w alkoholu etylowym a wcale nie rozpuszcza się w eterze, chloroformie i benzolu. W stopie potasowym otrzymano z jego aglukonu kwas aromatyczny w postaci krystalicznej, którego budowa chemiczna będzie opisana później.

GENEZA ANTOCJANOGENU W LIŚCIACH JARMUŻU.

Zawartość antocjanogenu w liściach jarmużu waha się w szerokich granicach, zależnie od wieku liści i od pory roku. Podczas zimy, kiedy procesy asymilacyjne są zupełnie zahamowane, zielone liście nie zawierają dostrzegalnych ilości antocjanogenu. Brak go także wczesną wiosną (w kwietniu), kiedy zamiast niego występują w liściach flawony, dające się przeprowadzić w barwik czerwony przy pomocy ortęci sodowej.

W lecie (w czerwcu) nagromadza się już antocjanogen, którego ilość wzrasta aż do jesieni. Powyższe spostrzeżenia pozwalają wnioskować, że prekursorem antocjanu jest flawanon, który następnie ulega utlenieniu na związek zbliżony do flawonolu o powyżej podanych cechach antocjanogenu. Młode i etjologowane liście nie zawierają dostrzegalnych ilości antocjanogenu. Brak go w liściach odmiany czerwonej, wskutek prawdopodobnej jego zupełnej przemiany w antocjan.

Materiał badany pochodził z pola doświadczalnego Zakładu Uprawy Roli i Roślin; autor pozwala sobie na tym miejscu złożyć Panu Profesorowi Zygmuntowi Pietruszczyńskiemu oraz Panu Asystentowi Inż. Marianowi Falkowskiemu serdeczne podziękowanie za okazaną życzliwość.

SUMMARY.

Early in spring there is produced in green leaves of curled green dwarf kale a colorless glucoside of a flavanon which during summer becomes oxidized to a yellow compound. This latter shows some properties of a flavonol but differs from the well known flavonols in this respect that it can be readily oxidized to a red pigment. It may be considered as an anthocyanogen. It is closely related to the respiratory chromogen found by the author in the seeds of pea (*Acta Soc. Bot. Pol.* 12, 275 (1935); 14, 49 (1937)). Its content in leaves rises during summer and autumn above all when chlorophyll starts to be decomposed. The presence of that glucoside can be proved in the following way; fresh, yellowish-green or yellow

leaves were put into boiling water, and the temperature of the material was kept at 85° — 90° for 5 — 10 minutes; afterwards it was left at room temperature for 3 — 6 hours. The extract was decanted and treated with a solution of neutral lead acetate. The filtrate after the lead precipitate was neutralized by means of baryta, and mixed with a solution of basic lead acetate. A yellow sediment, thus obtained, was filtered off and decomposed by means of a 10% solution of sulfuric acid. The filtrate after lead sulfate, containing about 2% of free sulfuric acid, was of a yellowish colour, which remained unchanged even after a short boiling but passed into a red one under influence of some oxidizing agents. A solution of anthocyanogen, containing about 2% sulfuric acid, turned red in the following conditions: 1) when it was boiled for a few seconds in presence of traces of ferric chloride, 2) when it was treated with a minute amount of tincture of iodine or of hydrogen peroxide and was boiled for a moment, 3) when it was treated with a drop of 0.1% of potassium dichromate at room temperature, 4) when it was treated carefully with a diluted solution of potassium permanganate or with a solution of bromine in water. A red pigment, thus formed, was readily destroyed even by a slight excess of the above reagents. A red colour appeared too when a solution of anthocyanogen, containing about 2% sulfuric acid, was allowed to stand at room temperature for 24 — 48 hours, and when it was boiled for more than one hour respectively. Lead acetate, and mercuric sulfate respectively, caused a slow oxidation of that anthocyanogen. A red pigment could be also obtained if an alkaline solution of anthocyanogen was treated with a small amount of ammonium persulfate, and, after 10 — 15 minutes, was acidified with sulfuric acid. The above reactions indicate that an anthocyanogen contains in its molecule certain readily oxidable groups which are absent in the molecules of many well known flavonols.