

ETWAS FARBE, ETWAS MEHR FARBE, ETWAS MEHR ÜBER FARBEN

Vom Rot der Rose zum Blau der Kornblume oder: Die Vielfältigkeit der Blütenfarben*

Der außerordentliche Reichtum und die Farbenpracht der Petalen (Blütenblätter, Kronblätter) verschiedenster Pflanzen wirft die Frage nach der Vielfalt und Unterschiedlichkeit der Pigmente auf, die solche Phänomene verursachen. Heute weiß man, dass – mit sehr wenigen Ausnahmen – nur drei Pigmentgruppen dafür verantwortlich sind:

- die Flavonoid-Glykoside, zu denen die Anthocyane (Anthocyanidin-Glykoside) und Flavon-Glykoside gehören,

- die Carotinoide und
- die weniger bekannten Betalaine (Betacyane und Betaxanthine, z. B. in Kakteenblüten; namengebend war der Farbstoff der Roten Bete, *Beta vulgaris*).

Kein Geringerer als der Nobelpreisträger Richard Willstätter, dem wir die grundlegenden Kenntnisse über die Chlorophylle verdanken, beobachtete vor fast 100 Jahren (1914), dass ein natives Pigment verschiedene Färbungen hervorbringen kann.

Er konnte aus der blauen Kornblume und aus der roten Rose das gleiche Pigment isolieren, das sich als Cyanin (Diglucosid des Cyanidins) entpuppte. Die Farbunterschiede erklärte er mit unterschiedlichen pH-Werten des Milieus. Tatsächlich ändern Anthocyane, wie wir es vom Lackmus her kennen, ihre Farbe in Abhängigkeit vom pH-Wert.

* Meiner lieben Frau Sigrid, die mehr als etwas Farbe in mein Leben gebracht hat, zum 70. Geburtstag gewidmet.

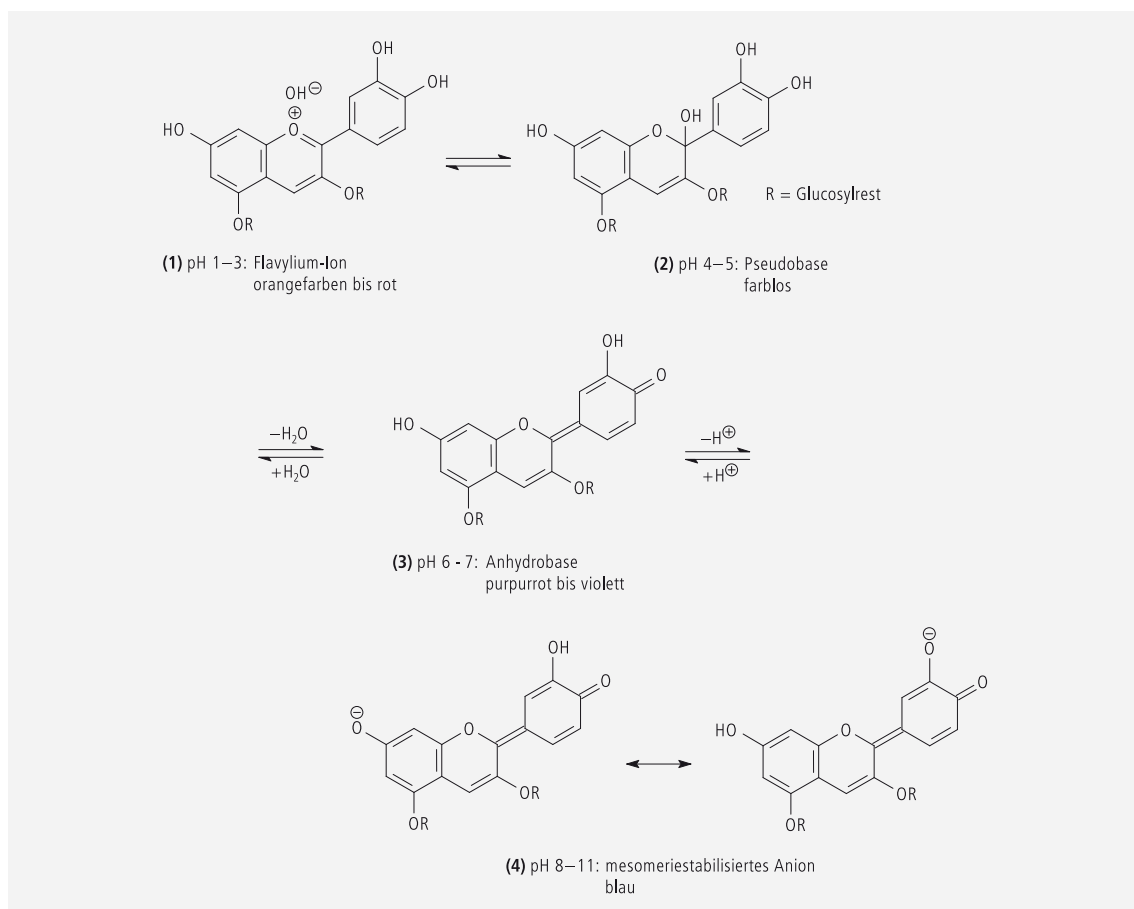


ABB. 1: STRUKTURELLE ÄNDERUNGEN DES CYANINS in Abhängigkeit vom pH-Wert und damit einhergehende Farbänderungen.

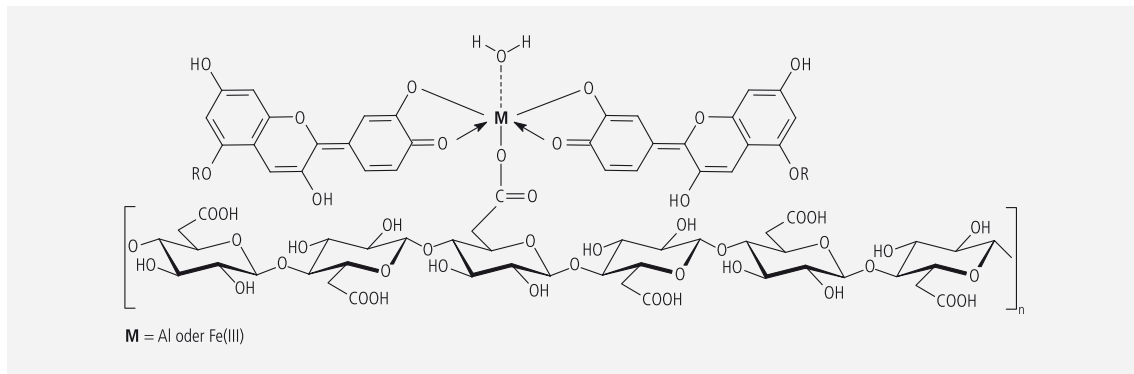


ABB. 2: **PROTOCYANIN**: zwei Cyanine (R = Glucosyl) und ein Polysaccharid an dreiwertigem Metall-Ion (M).

Cyanin erscheint in stark saurer Lösung orangefarben bis rot, in schwach saurer bis neutraler purpurrot bis violett und in alkalischem Medium blau (Abb. 1).

Kornblumen – nicht nur blau

Da es aber unwahrscheinlich ist, dass ein Zellsaft, in dem das Cyanin gelöst ist, alkalisch reagiert, stellte der japanische Botaniker Shibata 1919 die pH-Wert-Theorie zur Erklärung der Blaufärbung infrage und schlug eine Metallkomplextheorie vor. In den Jahren 1965/66 befassten sich E. Bayer und Mitarbeiter mit dem Thema „Komplexbildung und Blütenfarben“. Sie isolierten aus der blauen Kornblume (*Centaurea cyanus*, Asteraceae) einen im physiologischen pH-Bereich beständigen, tiefblauen Komplex, den sie Protocyanin nannten. Die darin enthaltenen Komponenten sind die glucosylierte Anhydrobase des Cyanins, ein Eisen(III)- oder Aluminium-Ion („Metalloanthocyane“) sowie ein Polysaccharid, das hauptsächlich aus Galakturonsäure besteht (Abb. 2).

1991 untersuchten die Japaner T. Goto und T. Kondo die Struk-

turen von Anthocyanen in Blüten und konnten zeigen, dass sich im Protocyanin und in verwandten Pigmenten – über die Interpretation von Bayer et al. hinausgehend – sechs Anthocyanmoleküle mit sechs Flavonmolekülen und zwei Metallionen (Fe(III) und Al) zu einem blauen Komplex koordinieren. Daran sind intra- und intermolekulare Co-Pigmentierungen beteiligt, die durch lipophile Wechselwirkungen, Ausbildung von Wasserstoffbrücken und „sandwichartige“ Strukturen (s. u.) zustande kommen und bathochrom wirken (Verschiebung des Absorptionsmaximums zu längerwelligem Licht, dadurch Verschiebung des Farbspektrums von rot nach blau). Zur Stabilisierung der blauen Komplexe tragen auch die freien Carboxylgruppen der mit Dicarbonsäuren veresterten Glucosylreste an Anthocyanen und Flavonen bei. Isoliert wurden aus blauen Kornblumenblüten das Succinylcyanin und ein Malonylflavon (**1a** bzw. **3** in Abb. 3). Die rosafarbenen Blüten der Kornblume enthalten Succinylpelargonin (**2**), die Blüten der karmesinroten Variante Succinylcyanin und Malonylcyanin (**1b**).

Die Farben der Rosen

Mit der Chemie der Rosenfarbstoffe setzten sich 1991 die Schweizer Eugster und Märkischer auseinander. Sie konnten zeigen, dass die gelben Farben der Rosen hauptsächlich durch Carotinoide, die roten



Foto: Roth

durch Anthocyane (Anthocyanine) und die orangeroten durch Gemische beider Stoffklassen erzeugt werden. Der strukturellen Vielfalt der Carotinoide steht eine eng begrenzte Anzahl von Anthocyanen gegenüber. Trotzdem ist die Bedeutung der Anthocyane für die Blütenfarben der Rosen größer als die der Carotinoide, da deren Lichtabsorption einen wesentlich geringeren Teil des spektralen Bereichs umfasst. Als Anthocyane sind in Rosen am häufigsten Cyanin, Pelargonin und Paeonin anzutreffen (Aglyka in Abb. 6).

Wunschtraum „blaue Rose“

Seit Langem sind fliederfarbene, violettrote und lilafarbene Rosen bekannt. Der Wunsch vieler

Tab. 1: Blütenfarben und deren Verursacher

Farbe	hervorgerufen durch
Gelb	Carotinoide und Flavonol-Glykoside
Orangerot	meistens Pelargonidin-Glykoside
Rot	hauptsächlich Cyanidin- und Pelargonidin-Glykoside
Violett	bevorzugt Cyanidin- und Delphinidin-Glykoside
Blau	Delphinidin-Glykoside und Metallocyan-Komplexe

Etwas Farbe ...

Unter dieser Rubrik erscheinen in zwangloser Folge Essays, die sich aus naturwissenschaftlicher, pharmazeutischer, medizinischer, literarischer, künstlerischer und ästhetischer Sicht mit einzelnen Aspekten des Begriffes Farbe auseinandersetzen.

Rosenzüchter und Rosenliebhaber nach einer kornblumenblauen Rose, mit der viel Geld zu verdienen wäre, ist bis heute nicht in Erfüllung gegangen. Warum, wo doch – wie einst schon Willstätter zeigen konnte – Rosen wie Kornblumen das gleiche Pigment Cyanin enthalten? Hierfür können mehrere Gründe infrage kommen: Die Voraussetzungen für eine intramolekulare Co-Pigmentierung durch „sandwichartige“ Stapelung (s. u.) sind nicht gegeben.

Es fehlt an einer geeigneten Glykosidierung und Acylierung des Cyanidins. Am wahrscheinlichsten ist jedoch die Hinderung einer Komplexierung (Chelatisierung) des Cyanins mit Eisen(III)- oder Al-Ionen. Als Hindernis könnte man Eisen- und Aluminium-komplexierende Tannine verantwortlich machen, die in allen Rosenpetalen verbreitet sind, und zwar in ziemlich hohen Konzentrationen, was man auch an ihrem adstringierenden Geschmack erkennen kann.

Fazit: Obwohl in der roten Rose und der blauen Kornblume das gleiche Pigment (Cyanin) enthalten ist, kommt es nur unter geeigneten Bedingungen wie Chelatisierung, Stapelung und Co-Pigmentierung zur Ausbildung eines stabilen, tiefblauen Farbträgers. In der Kornblume ist eine solche Selbstassoziation möglich, in der Rose nicht.

Blauer Enzian, Ballonblume, blaue Pericallis

Die blauen Pigmente verschiedener Blüten sind oft Glucoside des Delphinidins, die mehrfach mit Zimtsäure oder ihren Derivaten (Cumarsäure, Kaffeesäure,

Pigmente

Die Bezeichnung Pigmente wird in der Biologie für alle farbgebenden Stoffe in lebenden Organismen gebraucht; sie umfasst sowohl wasserlösliche Farbstoffe wie die Anthocyane als auch lipophile Stoffe wie die Carotinoide.

Ferulasäure) acyliert sind. Isoliert und in ihrer Struktur geklärt sind z. B. das Gentiodelphin (**4** in Abb. 4) aus dem Japanischen Gartenenzian (*Gentiana makinoi* 'Royal Blue'), das

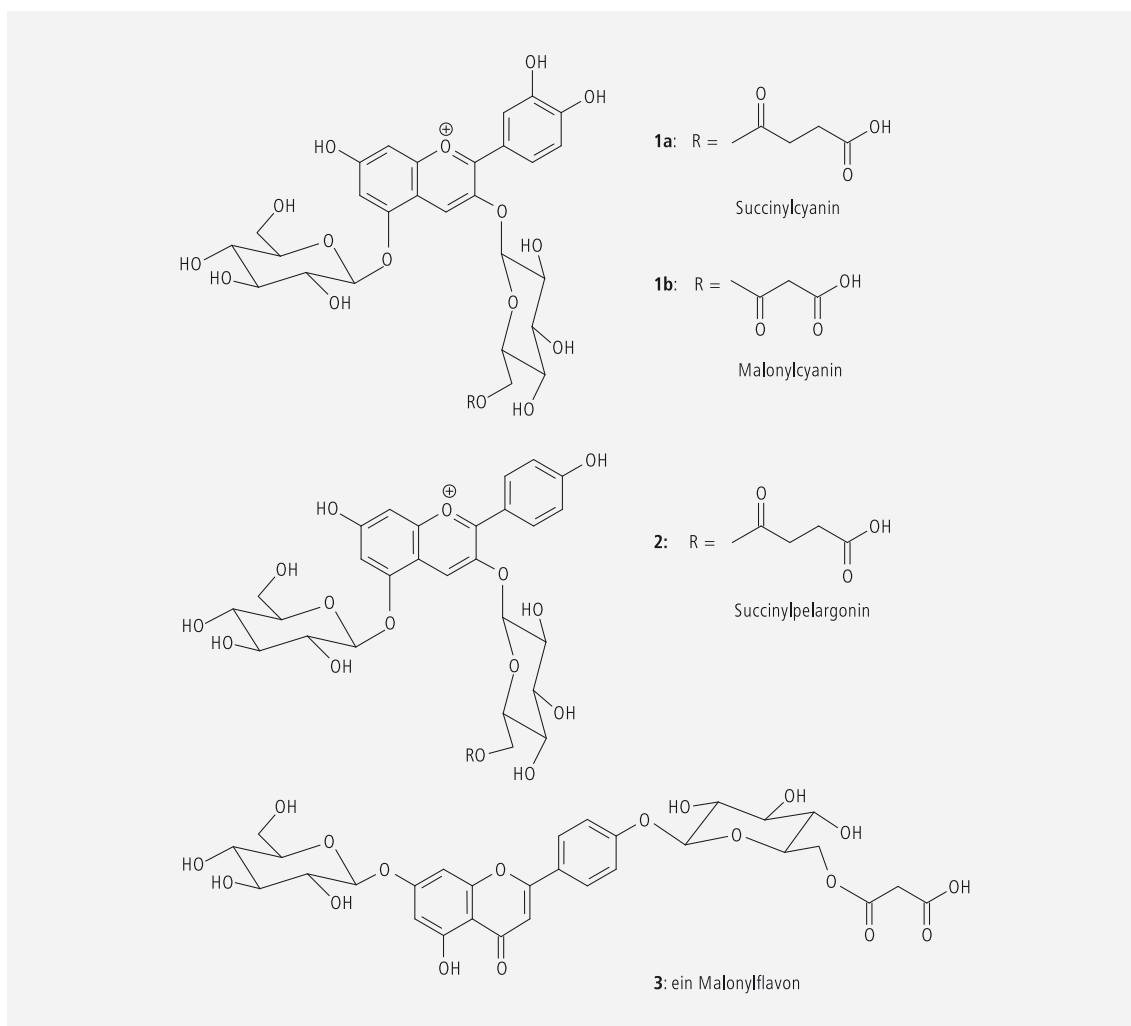


ABB. 3: VERSCHIEDENE PIGMENTE BLAUER BLÜTEN (Flavonoid-Glykoside; vgl. Abb. 1).

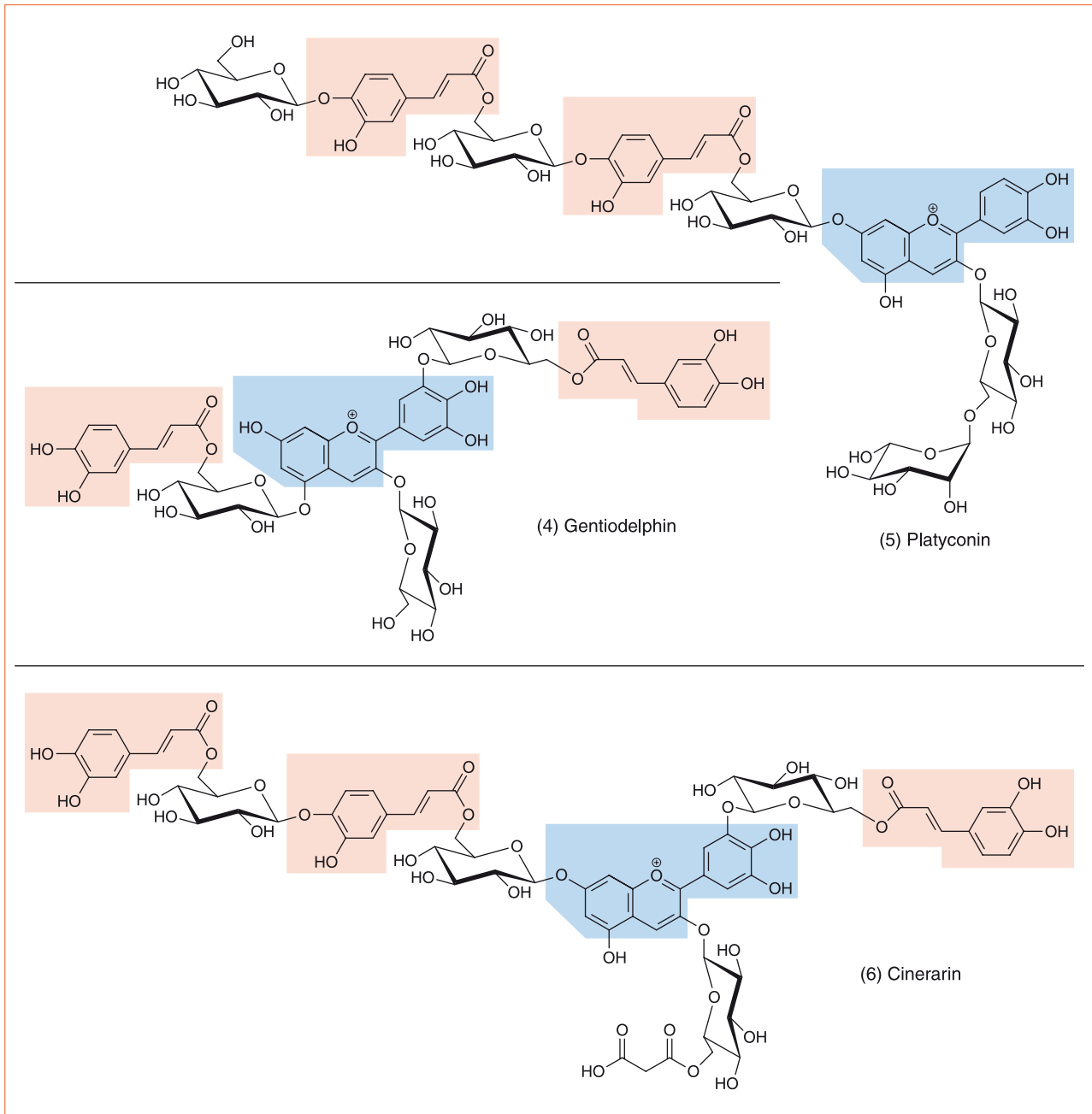


Abb. 4: DREI BLAUE ANTHOCYANE (polyacylierte Anthocyanidin-Glykoside; zur intramolekularen Stapelung siehe Abb. 5).

Platyconin (5) aus der Ballonblume (*Platycodon grandiflorus*, Campanulaceae), die derzeit auf einer 75-Cent-Briefmarke der Deutschen Post zu sehen ist, und das Cinerarin (6) aus Cinerarien (z. B. *Pericallis cruenta* syn. *Senecio cruentus*, Asteraceae).

Die Stabilität dieser polyacylierten Anthocyane kommt durch intramolekulare „sandwichartige“ Stapelung zustande, wobei sich die hydroxylierten aromatischen Acylreste über und unter das Anthocyanidin legen (Abb. 5).

Tab. 2: Flavonole in Blüten (kleine Auswahl)

Apigenin	gelbe Dahlien, einfach, ungefüllt (<i>Dahlia coccinea</i> , Asteraceae) Kamille (<i>Matricaria chamomilla</i> , Asteraceae) Löwenmaul (<i>Antirrhinum majus</i> , Plantaginaceae)
Luteolin	Dahlien (<i>Dahlia x hortensis</i> , Asteraceae) gelber Fingerhut (<i>Digitalis lutea</i> , Plantaginaceae) Reseda (<i>Reseda lutea</i> , Resedaceae) Färber-Wau (<i>Reseda luteola</i> , Resedaceae)
Kaempferol	Rittersporn (<i>Delphinium</i> spp., Ranunculaceae)
Quercetin	Goldlack (<i>Erysimum cheiri</i> , Brassicaceae) Stiefmütterchen, wildes (<i>Viola tricolor</i> , Violaceae) Schlüsselblume (<i>Primula veris</i> , Primulaceae) Hamamelis (<i>Hamamelis</i> spp., Hamamelidaceae) Johanniskraut (<i>Hypericum perforatum</i> , Clusiaceae)



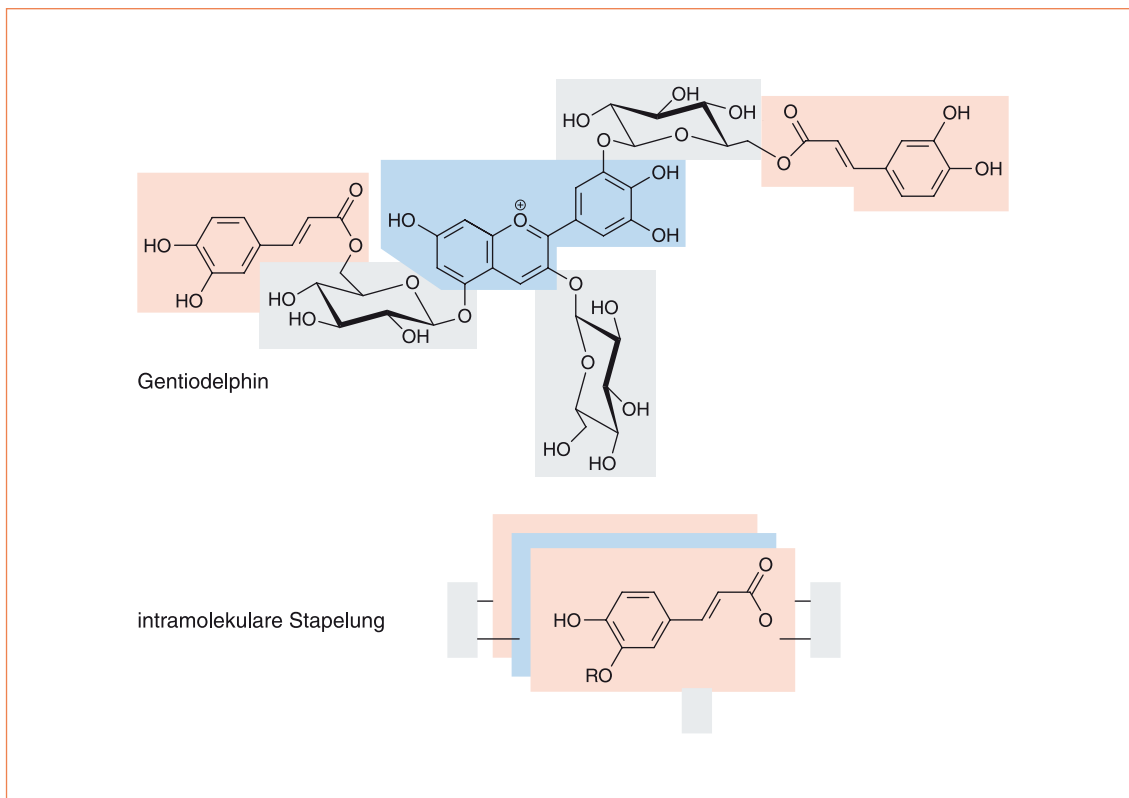


ABB. 5: INTRAMOLEKULARE STAPELUNG VON GENTIOFELIN Die beiden Kaffeesäurereste (rosa) legen sich über und unter das Delphinidin (blau), wobei zwei Glucosebausteine (grau) als Gelenk dienen.

Hortensien „umfärben“

In der gärtnerischen Praxis existiert ein altes Rezept, wie man rosafarbene Hortensien in blaue umwandeln kann, nämlich durch Begießen der Pflanzen vor dem Aufblühen mit Aluminium- oder Eisen-Alaunlösungen. Maßgebend für die Ausbildung blauer Pigmente ist – ähnlich wie beim Aufbau des Protocyanins der Kornblume – die Verfügbarkeit dreiwertiger Metall-Ionen, die von den Anhydrobasen der Anthocyane zur Bildung blauer



Foto: Roth

Tab. 3: Anthocyane und Anthocyanidine in Blüten (Formeln in Abb. 6)

Cyanin/Cyanidin	Hibiskus (<i>Hibiscus</i> spp., Malvaceae) Kornblume (<i>Centaurea cyanus</i> , Asteraceae) Lupinen (<i>Lupinus angustifolius</i> , Fabaceae) Mohn, Klatschmohn (<i>Papaver rhoeas</i> , Papaveraceae) Rosen (<i>Rosa centifolia</i> , Rosaceae) Roter Fingerhut (<i>Digitalis purpurea</i> , Plantaginaceae) Skabiosen-Flockenblume (<i>Centaurea scabiosa</i> , Asteraceae)
Delphin/ Delphinidin	Clematis (bestimmte Arten, z. B. <i>Clematis viticella</i> , <i>C. florida</i> , Ranunculaceae) Ehrenpreis (<i>Veronica</i> , Plantaginaceae) Eisenhut, blauer (<i>Aconitum napellus</i> , Ranunculaceae) Enzian, blaue Arten (u. a. <i>Gentiana verna</i> , Gentianaceae) Ballonblume, chin. Glockenblume (<i>Platycodon grandiflorus</i> , Campanulaceae) Lavendel (<i>Lavandula angustifolia</i> , Lamiaceae) Lein, Flachs (<i>Linum usitatissimum</i> , Linaceae) Rittersporn (<i>Delphinium elatum</i> , Ranunculaceae) Salbei (<i>Salvia officinalis</i> , Lamiaceae) Stiefmütterchen (<i>Viola tricolor</i> , Violaceae) Verbena (<i>Verbena tenera</i> , <i>V. officinalis</i> , Verbenaceae) Wicken (u. a. <i>Vicia sepium</i> , <i>V. cracca</i> , Fabaceae)
Malvin/Malvidinin	Malve (<i>Malva sylvestris</i> , Malvaceae)
Paeonin/Paeonidin	Pfingstrose (<i>Paeonia officinalis</i> , Paeoniaceae)
Pelargonin/ Pelargonidin	Dahlien, orangefarbene (<i>Dahlia x hybrida</i> , Asteraceae) Kapuzinerkresse (<i>Tropaeolum majus</i> , Tropaeolaceae) Kornblume (<i>Centaurea cyanus</i> , Asteraceae) Pelargonie (<i>Pelargonium grandiflorum</i> , Geraniaceae) Salbei (<i>Salvia pratensis</i> , Lamiaceae)
Petunin/Petunidin	Petunien (<i>Petunia x hybrida</i> , Solanaceae)

Metalloanthocyane benötigt werden.

Vielfalt der Blütenfarben

Die unterschiedlichen Farben und Farbnuancen kommen durch die Dominanz und die Überlagerung der Lichtabsorptionen der einzelnen Komponenten (s. o.) zustande. Man unterscheidet

- lipophile, plasmochrome Pigmente wie Carotinoide oder Chlorophylle, die in den Plastiden enthalten sind, und
- wasserlösliche, chymochrome Farbstoffe wie Flavonoid-Glykoside (s. Tab. 1 und 3),

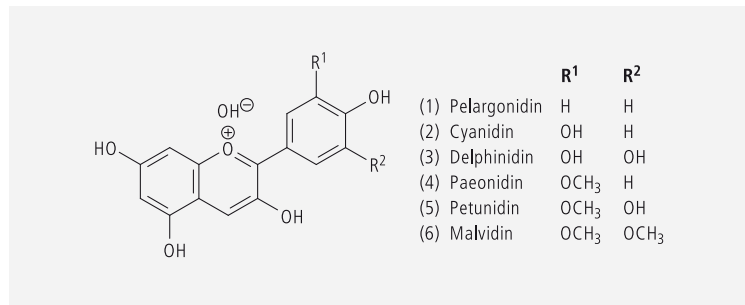


ABB. 6: ANTHOCYANIDINE (Vorkommen siehe Tab. 3).

Flavonole (s. Tab. 2) und Beta-laine, die im wässrigen Zellsaft gelöst sind.

Carotinoide sind in Petalen und Antheren (Staubblätter) so weit

verbreitet und in so zahlreichen Strukturvarianten anzutreffen, dass eine Auflistung den Rahmen dieses Essays sprengen würde. Eugster und Märki-Fischer haben allein bei der Untersuchung von etwa 40 gelb oder gelblich blühenden Rosen 75 verschiedene Carotinoide identifiziert. ◀



Literatur

Thema	Literatur
Über den Farbstoff der Rose	R. Willstätter, Liebigs Ann. 408, 1 – 14 (1915)
Struktur und molekulare Stapelung von Anthocyanen	T. Goto und T. Kondo, Angew. Chemie 103, 17 – 33 (1991)
Chemie der Rosenfarbstoffe	C. H. Eugster und E. Märki-Fischer, Angew. Chemie 103, 671 – 689 (1991)
Komplexbildung von Blütenfarben	E. Bayer et al., Angew. Chemie 78, 834 (1966)
Dünnschichtchromatografie von Blütenfarben	G. Wulff, Chemie in unserer Zeit 2, 159 – 163 (1968)

Autor

Prof. Dr. rer. nat. Dr. h. c.
Hermann J. Roth
Friedrich-Naumann-
Str. 33,
76187 Karlsruhe
www.h-roth-kunst.com
info@h-roth-kunst.com

