treten autophager Vakuolen, die lichtmikroskopisch meist als Vorläufer für den Aufbau der Epicuticula gedeutet wurden, im Zusammenhang mit dem Abbau des Cytoplasmas steht, ließ sich für *Culex* bestätigen. Denn 33 h n.d.H., wenn es zum massiven Auftreten dieser autophagen Vakuolen kommt, ist die imaginale Epicuticula bereits vollständig angelegt.

Wie die Ergebnisse ferner zeigen, fällt das morphologisch zu beobachtende Maximum der Bildung von Vesikeln in den Oenocyten nicht mit der Zeit der Anlage der Epicuticula zusammen (anders verhalten sich in dieser Hinsicht die Oenocyten vom Typ a, mit einem deutlichen Sekretionsmaximum bei etwa 17 h n.d.H.). Vielmehr ist eine kontinuierliche Steigerung der Vesikelbildung vom Zeitpunkt kurz nach der Häutung an zu finden. Eine direkte Beteiligung der untersuchten Oenocyten am Aufbau der lipidhaltigen Cuticulabestandteile läßt sich somit nicht feststellen.

Eine ausführliche Darstellung der Ergebnisse soll an anderer Stelle erfolgen.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft ausgeführt.

Sphagnorubin, ein kristallines Membranochrom aus *Sphagnum magellanicum*

H. RUDOLPH und E. VOWINKEL

Botanisches Institut und Institut für Organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität Kiel

(Z. Naturforschg. **24 b**, 1211—1212 [1969]; eingegangen am 7. Juli 1969)

Bei einigen Torfmoosarten kommt es im Verlaufe einer Vegetationsperiode zu zeitweiligen Umfärbungen von grün nach rot, die auf Pigmente zurückzuführen sind, welche infolge von Stoffwechselstörungen in der Pflanze gebildet werden. Diese werden anfangs in den Zellwänden des Zentralzylinders der Stämmchen und später in den Wänden der Blättchen abgelagert und zwar bevorzugt in den Wandpartien, die den Chlorophyllzellen benachbart sind [1] (Abb. 1).

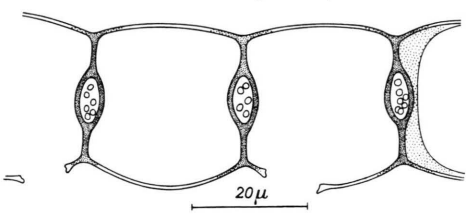

Abb. 1. Blattquerschnitt von *Sphagnum magellanicum*. Punktierung deutet den Pigmentierungsgrad an.

Die Faktoren, die die Umfärbungen auslösen, wurden erstmalig durch Experimente unter definierten Bedingungen bei *Sphagnum magellanicum* analysiert. Es kann gezeigt werden, daß insbesondere eine Kältebehandlung der Moose während der Dunkelperiode [2] die Umsteuerung des Stoffwechsels bewirkt.

Die chemische Natur dieser Wandfarbstoffe ist seit über 60 Jahren Gegenstand von Untersuchungen. Alle Bemühungen, ihre Struktur zu ermitteln, blieben jedoch letztlich ohne Erfolg, vor allem, weil es nicht gelang, die schwer isolierbaren und leicht zersetzlichen Pigmente in reiner Form zu erhalten. Auf Grund vergleichender Untersuchungen zog man wiederholt eine enge Verwandtschaft zu den Anthocyanen [3–6] in Betracht, wofür spektroskopische Befunde, der pK-Wert und polarographische Bestimmungen Anhaltspunkte lieferten [7].

Desgleichen deuten stoffwechselphysiologische Untersuchungen darauf hin, daß die Biosynthese der Pigmente und der Phenylpropanstoffwechsel in enger Beziehung zueinanderstehen [8, 2].

1963 wurden von RUDOLPH [9, 10] und etwas später von BENDZ und Mitarbb. [11] chromatographisch einheitliche Farbstofffraktionen erhalten. Aus ihrem chromatographischen Verhalten und ihren Elektronenspektren konnte geschlossen werden, daß es sich hier nicht um bekannte Anthocyane bzw. Anthocyanidine [10] handelt.

Die Reinheit der bisher isolierten Fraktionen reicht jedoch für weitergehende Schlüsse nicht aus; zwar sind wiederholt Elementaranalysen angegeben worden [11, 12], jedoch wurden keine dazu passenden Bruttoformeln genannt.

Es ist uns gelungen, das „Kardialpigment A_2" [9] des Torfmooses *Sphagnum magellanicum* kristallin zu erhalten. Als Droge verwendeten wir die im September/Oktober geernteten rotverfärbten Moosköpfchen. Extraktion und chromatographische Reinigung des Pigmentes erfolgten in Anlehnung an die von RUDOLPH [9, 10] beschriebene Methode. Aus 1 kg Droge isolierten wir 11 mg des Membranochroms als violett schimmernde, schwarze Kristalle. Sie fallen in einheitlichen rhombischen Blättchen an, die unter dem Mikroskop granatrot aussehen und mit rubinroter Farbe in Lösung gehen.

[1] E. ROTHE, Beitr. Biol. Pflanzen **39**, 153 [1963].
[2] H. RUDOLPH, Flora [Jena] **155**, 250 [1964].
[3] H. PAUL, Mitt. Kgl. Bayr. Moorkulturanst. H 2 [1908].
[4] J. A. PATON and P. J. GOODMAN, Trans. Brit. Bryolog. Soc. **2**, 561 [1955].
[5] G. BENDZ, O. MARTENSSON u. L. TERENIUS, Acta chem. scand. **16**, 1183 [1962].
[6] G. BENDZ, O. MARTENSSON u. E. NILSSON, Botaniska Notiser **120**, 344 [1967].
[7] E. NILSSON, Acta chem. scand. **21**, 1942 [1967].
[8] H. RUDOLPH, Planta **79**, 35 [1968].
[9] H. RUDOLPH, Ber. dtsch. bot. Ges. **76**, 72 [1963].
[10] H. RUDOLPH, Planta **64**, 178 [1965].
[11] G. BENDZ, O. MARTENSSON u. E. NILSSON, Ark. Kemi **25**, 215 [1965].
[12] E. NILSSON u. O. TOTTMAR, Acta chem. scand. **21**, 1558 [1967].

Wir schlagen für diesen Farbstoff den Namen *Sphagnorubin* vor.

Das Sphagnorubin ist in unpolaren Lösungsmitteln praktisch unlöslich, in polaren erhält man tiefgefärbte Lösungen, obwohl die Löslichkeit auch hier nur außerordentlich gering ist. Eine Charakterisierung des Farbstoffs durch seinen Schmelzpunkt ist nicht möglich; bei 320 °C ist auf dem Kofler-Block noch kein Schmelzen der Kristalle zu erkennen.

Das Mol.-Gew. des Pigmentes wurde massenspektroskopisch zu 386 ermittelt und dieser Wert durch eine osmometrische Kontrollbestimmung bestätigt. Bezogen auf diesen Wert ergibt sich nach der Elementaranalyse die Summenformel $C_{23}H_{14}O_6$. Die analytischen Befunde deuten darauf hin, daß es sich hier nicht um ein Glykosid handelt und daß in der Verbindung keine *O*-Methyl- oder *C*-Methylgruppen vorhanden sind. Damit entfällt die Möglichkeit, daß es sich bei diesem Wandfarbstoff um ein bekanntes Anthocyanidin handeln kann; in diesem Fall wäre ein C_{15}-Gerüst zu erwarten.

Das Elektronenspektrum des Sphagnorubins (Abb. 2) unterscheidet sich qualitativ nur wenig von dem der ungereinigten Farbstofffraktionen; in Methanol-Salzsäure zeigt es bei 546 mμ, 290,5 mμ und 240 mμ ($\log \varepsilon$ 4,90; 4,75; 4,77) ausgeprägte Maxima. Mißt man das Spektrum nicht in saurer Lösung, sondern in neutraler, beispielsweise in Dimethylsulfoxid, so wird das langwellige Maximum in 4 Banden aufgespalten, wobei die beiden weniger intensiven Banden den beiden Hauptbanden als Schulter aufliegen.

Das IR-Spektrum liefert erste Anhaltspunkte für die Sauerstoffunktionen der Verbindung. Die breite Mulde zwischen 3700 cm^{-1} und 2600 cm^{-1} läßt auf assoziierte Hydroxylgruppen schließen; die Bande bei 1626 cm^{-1} auf eine intramolekular chelierte Carbonylgruppe. Dieser Befund findet im Massenspektrum eine Bestätigung. Der intensive Peak bei *m/e* 358 (*M*-28) zeigt die Eliminierung von C=O an, der weitere Zerfall — der Verlust von 2·29 Masseneinheiten (*m/e* 329; *m/e* 300) — deutet auf die Abspaltung von 2-mal COH hin.

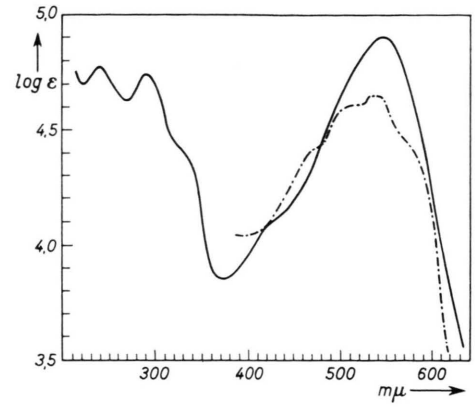

Abb. 2. Elektronenspektrum des Sphagnorubins. —— in Methanol + 0,5% HCl konz., —·—·— in Dimethylsulfoxid.

Carboxylgruppen können nach den spektroskopischen Befunden ausgeschlossen werden.

Wir danken Herrn Dr. H. Budzikiewicz, Institut für Molekulare Biologie, Stöckheim, für die Aufnahme des Massenspektrums und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.