

### 157. L. Zechmeister und P. Tuzson: Das Pigment der *Cucurbita maxima* Duch. (Riesenkürbis).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Pécs, Ungarn.]

(Eingegangen am 24. März 1934.)

Die in dem Riesenkürbis vorliegenden Farbstoffe wurden vor 3 Jahren von H. Suginome und K. Ueno<sup>1)</sup> untersucht, mit dem Ergebnis, daß das reife Fruchtfleisch zwei krystallisierbare Polyene enthält, Cucurbiten,  $C_{40}H_{56}$ , und Cucurbita-xanthin,  $C_{40}H_{56}O_2$ , die „mit keinem der bekannten und wohldefinierten Carotinoide identisch sind“.

Die von uns z. T. mit Hilfe der M. Tswettschen Chromatographie<sup>2)</sup> vorgenommene Neubearbeitung führte zu einem anderen Resultat:

a) „Cucurbiten“. Der Polyen-Kohlenwasserstoff wurde von den japanischen Forschern mit einem aus der Mohrrübe (*Daucus carota*) gewonnenen Carotin-Präparat verglichen, und es zeigte sich dabei keine völlige Übereinstimmung. Nun ist aber das Rüben-Carotin bekanntlich aus zwei Isomeren zusammengesetzt: die Präparate von R. Kuhn und E. Lederer<sup>3)</sup> enthielten z. B. 10–20% stark rechtsdrehendes  $\alpha$ - und 90–80% optisch inaktives  $\beta$ -Carotin, was in einem zwischen  $+36^\circ$  und  $+75^\circ$  liegenden spezif. Drehvermögen des Gesamtfarbstoffes zum Ausdruck kommt. Suginome und Ueno machen über die Drehung ihres Cucurbitens keine Angabe; unsere, aus dem Riesenkürbis erhaltenen Reinprodukte zeigen eine sehr schwache, kaum meßbare Rechtsdrehung, etwa  $[\alpha]_D \leq +8^\circ$ , was einem Gemisch von rund 2%  $\alpha$ - und 98%  $\beta$ -Carotin entspricht. Eine scharfe Übereinstimmung der aus Mohrrüben bzw. aus *Cucurbita maxima* bereiteten und in ihre Komponenten nicht weiter zerlegten Carotin-Präparate ist also von vornherein nicht zu erwarten.

Als wir die Benzin-Lösung des krystallisierten Riesenkürbis-Carotins durch die von P. Karrer und O. Walker<sup>4)</sup> empfohlene Calciumhydroxyd-Säule schickten und mit demselben Solvens entwickelten, wurde der allergrößte Teil des Polyen-Kohlenwasserstoffes in Form von reinem, optisch völlig inaktivem  $\beta$ -Carotin gewonnen, das von einer aus Paprika (*Capsicum annum*) stammenden Vergleichssubstanz nicht zu unterscheiden war. Als Nebenprodukt haben wir eine sehr kleine, krystallisierte Fraktion gefaßt, die im C-Licht  $+285^\circ$  drehte und zu etwa  $\frac{3}{4}$   $\alpha$ -Carotin enthielt, was auch spektroskopisch bekräftigt wurde. Die Polyen-Kohlenwasserstoff-Präparate aus *Daucus* bzw. *Cucurbita* unterscheiden sich also nur in bezug auf das Mengen-Verhältnis der beiden Carotine.

Die Verschiedenheit im Verhalten gegenüber Ameisensäure hat sich in unseren Versuchen nicht bestätigt: entgegen der Angabe von Suginome und Ueno entspricht die Farbreaktion beider Präparate genau der früheren Beschreibung<sup>5)</sup>. Ebensowenig können wir eine erhöhte Beständigkeit des Cucur-

<sup>1)</sup> Bull. chem. Soc. Japan **6**, 221 [1931].

<sup>2)</sup> M. Tswett, Die Chromophylle in der Pflanzen- und Tierwelt, Warschau (1910) [russ.]; zusammenfassendes Referat: A. Winterstein, in G. Kleins Handb. d. Pflanzen-Analyse, Wien, Springer, Bd. IV, S. 1403 [1933].

<sup>3)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **200**, 246 [1931]; vergl. auch P. Karrer, A. Helfenstein, H. Wehrli, B. Pieper u. R. Morf, Helv. chim. Acta **14**, 614 [1931]; O. Rosenheim u. W. W. Starling, Journ. chem. Ind. **50**, 443 [1931].

<sup>4)</sup> Helv. chim. Acta **16**, 641 [1933].

<sup>5)</sup> Handb. d. Pflanzen-Analyse, Wien, Springer, Bd. III, S. 1283 [1932].

bita-Carotins an der Luft wahrnehmen. Aber selbst wenn man derartige Erscheinungen beobachtet, ist dies auf dem Gebiete der Polyen-Pigmente kein Beweis für die Verschiedenheit, da die Geschwindigkeit der Sauerstoff-Aufnahme bekanntlich in hohem Maße von zufälligen Katalysatoren abhängt, also von dem Reinheitsgrad der Substanz. Da der Vorgang von Blausäure gedrosselt wird, dürften Schwermetall-Katalysen hier wesentlich mitwirken<sup>6)</sup>.

Verteilt man das Pigment des verseiften Riesenkürbis-Auszuges zwischen Petroläther und wäbrigem Methylalkohol, so wandert nur wenig Farbloses in die Oberschicht, und auch dieses zeigt derart günstige Eigenschaften, daß man die Droge, trotz ihrer voluminösen Beschaffenheit, zur Gewinnung von  $\beta$ -Carotin empfehlen darf.

b) „Cucurbita-xanthin“. Die in der alkoholischen Phase gelösten Xanthophylle wurden gleichfalls adsorptions-analytisch geprüft. Das Chromatogramm zeigt (in  $\text{CS}_2$ ) 6 dünne, gelbe, z. T. violettstichig rote Nebeninge und eine sehr breite, kräftig orangegelbe Schicht, mit den für die Lösung in Schwefelkohlenstoff geltenden Schwerpunkten: 507, 474.5 und 444  $\mu\mu$ . Wir erhielten daraus, wie Sugimoto und Ueno, einen Farbstoff von der Zusammensetzung  $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_2$ .

Für ihr Lutein-Präparat geben R. Kuhn, A. Winterstein und E. Lederer<sup>7)</sup> die spezif. Drehung  $[\alpha]_{\text{Cd}} = +160^\circ$  (in Chloroform) an, ungefähr entsprechend  $+148^\circ$  im C-Licht. Das „Cucurbita-xanthin“ der japanischen Autoren dreht aber nur  $[\alpha]_D = +105^\circ$ , und auch wir erhielten zunächst ähnliche Werte ( $+115^\circ$ ), als der Farbstoff nur durch Krystallisationen gereinigt wurde. Unsere chromatographierten Präparate zeigen jedoch  $[\alpha]_D = +145^\circ$ , und sie sind mit dem Hauptbestandteil des Blatt-Xanthophylles (Lutein) in jeder, auch in optischer Hinsicht identisch, was sich bei dem direkten Vergleich bestätigen ließ.

Der sauerstoff-haltige Anteil des Riesenkürbis-Pigments gibt mit 25-proz. Salzsäure eine blaue Farbenreaktion, und in der Tat konnten wir in verhältnismäßig großer Menge als Nebenprodukt reines Viola-xanthin,  $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_4$ , fassen<sup>8)</sup>.

Etwa die Hälfte der Polyen-Alkohole bildet in dem von uns verarbeiteten Fruchtfleisch ein Farbwachs.

Wir sind davon überzeugt, daß für die dargelegten Abweichungen der beiderseitigen Befunde nicht die geographischen Unterschiede (Japan und Südungarn) verantwortlich sind, und daß das untersuchte Polyen-Pigment vorwiegend aus  $\beta$ -Carotin und Xanthophyll (Lutein) besteht. Die Bezeichnungen „Cucurbiten“ und „Cucurbita-xanthin“ sind also entbehrlich.

Der Riesenkürbis wird in einzelnen Gegenden als ein Nahrungsmittel des Landvolkes geschätzt, was sich mit dem bedeutenden Kohlenhydrat- und Provitamin-A-Gehalt begründen läßt. Besonders gesund soll die „gebratene“ Frucht sein, worunter man ein mehrstündiges Erhitzen auf  $100-150^\circ$  versteht. Das Fleisch wird dabei farbkräftiger, auch wenn der bedeutende

<sup>6)</sup> vergl. z. B. R. Willstätter u. H. H. Escher, Ztschr. physiol. Chem. **64**, 47 [1910]; H. v. Euler, P. Karrer u. M. Rydholm, B. **62**, 2445 [1929]; R. Kuhn, A. Winterstein u. W. Kaufmann, B. **63**, 1489 [1930]; R. Kuhn u. K. Meyer, Ztschr. physiol. Chem. **185**, 193 [1929].

<sup>7)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **197**, 141, u. zw. 149 [1931].

<sup>8)</sup> R. Kuhn u. A. Winterstein, B. **64**, 326 [1931].

Wasser-Verlust (40–50%) berücksichtigt wird; der neugebildete Pigment-Anteil zählt aber nicht zu den Polyenen und ist partiell löslich in wäßrigem Alkali. Ein Teil der Carotinoide geht in der Hitze verloren. Die nachfolgende Tabelle, die sich auf besonders farbstoff-arme und auf sehr stark pigmentierte Früchte bezieht, zeigt indessen deutlich, daß auch der „gebratene“ Riesenkürbis ein provitamin-A-reiches Nahrungsmittel ist.

Der Farbstoff-Gehalt in 1 kg frischem Fruchtfleisch der Cucurbita maxima (mg).

Farbe des Fleisches	Carotin	Xanthophylle			Nach dem Erhitzen	
		frei	verestert	Summe	Carotin	Xanthophylle (Summe)
blaßgelb .....	16	—	—	19	10.5	15.5
blaßgelb .....	23	—	—	29	—	—
blaßgelb .....	20	—	—	20	—	—
viel stärker gelb .....	67	55	65	120	54	105

### Beschreibung der Versuche.

#### I. Verarbeitung auf Roh-Farbstoffe.

Die Früchte wurden von chlorophyll-haltiger Schale, sowie Gehäuse befreit, in der Maschine zerhackt und, nachdem pro kg 5–10 g Pottasche eingerührt waren, das Material (50 kg) in Portionen von 5–10 kg unter Alkohol gehalten. Farbstoffe gehen dabei nicht in Lösung. Wir haben die gut abgepreßte und bei 40° getrocknete Droge (5.8 kg) fein gemahlen, gesiebt und das gelbe Pulver über Nacht mit 8 l kaltem Äther ausgezogen. Nachdem genutscht und mit Äther nachgewaschen worden war, standen die vereinigten Flüssigkeiten 1–2 Tage, mit konz. methylalkohol. Kali unterschichtet, in einer Stickstoff-Atmosphäre. Nach dem Zusatz von viel Wasser haben wir die Oberschicht alkali-frei gewaschen und auf  $\frac{1}{2}$  l eingengt. Bereits hier erschienen flimmernde Carotin-Krystalle, die auf Zusatz von 2 l Petroläther und 1 l 90-proz. Methanol wieder in Lösung gingen. Die untere Phase wurde abgelassen und 4-mal mit fallenden Quantitäten vom gleichen Holzgeist ersetzt. In der Regel schied sich während dieser Operationen krystallisiertes Carotin aus, das je nach Bedarf abfiltriert oder in Benzol gelöst und zur Oberschicht gefügt werden kann.

Eine colorimetrische Bestimmung ergab (für 50 kg Fleisch):

Obere Phase: 1.0 g Carotin, optische Schwerpunkte: 515, 482  $\mu\mu$  (in CS<sub>2</sub>); untere Phase: 0.95 g Xanthophylle (als Lutein ber.), optische Schwerpunkte: 503, 472  $\mu\mu$  (in CS<sub>2</sub>).

Die Carotin-Lösung hinterließ schöne Täfelchen, die nach II. verarbeitet wurden; die Xanthophylle haben wir in Äther übergeführt und den letzteren nach dem Trocknen völlig verjagt. Nahm man den tiefroten, salben-artigen Rückstand mit etwas Chloroform auf, so krystallisierte nach Zusatz von viel Petroläther bei 0° ein Roh-Präparat, das  $\frac{4}{5}$  der Gesamt-Xanthophylle enthielt. Absorptionsmaxima: 504, 472, 443  $\mu\mu$  (CS<sub>2</sub>); s. Abschn. III.

#### II. Untersuchung der Polyen-Kohlenwasserstoffe.

Das Rohprodukt wurde 1-mal aus Benzol + Methanol umkrystallisiert; es wog dann 0.90 g und enthielt rund 90% des in der Droge bestimmten

Carotins, noch mit wenigen farblosen Nadeln verunreinigt. Die Mutterlauge zeigte ein gutes  $\beta$ -Carotin-Spektrum (Schwerpunkte in Schwefelkohlenstoff: 520, 485.5  $\mu\mu$ ).

Eine Probe des Präparates wurde aus Benzin in der Calciumhydroxyd-Säule chromatographiert und mit demselben Solvens entwickelt. Von belanglosen Oxydationsprodukten abgesehen, zeigte sich eine sehr breite, orangefarbene Zone und darunter ein dünner, hellgelber Farbring. Aus dem letzteren ließen sich wenige Milligramme eines an  $\alpha$ -Carotin reichen Präparates gewinnen, das, aus Benzol + Methanol umkrystallisiert, die folgenden Zahlen lieferte:

Optische Schwerpunkte in  $\text{CS}_2$ : 511, 479  $\mu\mu$ . Drehung in Benzol:

$$[\alpha]_D^{20} = +(100 \times 0.04) : (1 \times 0.017) = +235^\circ (\pm 25 \%).$$

Wir eluierten die Hauptzone mit methanol-haltigem Äther und krystallisierten den Abdampfrückstand aus Schwefelkohlenstoff + Alkohol um. Typische, rote Rhomboeder des  $\beta$ -Carotins, Schmp. 182–183° (korr.). Mit einem Vergleichs-Präparat aus Paprika: keine Depression. Optisch inaktiv.

Schwerpunkte in  $\text{CS}_2$ : 520, 486  $\mu\mu$ .

3.546 mg Sbst.: 11.611 mg  $\text{CO}_2$ , 3.330 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{40}\text{H}_{56}$ . Ber. C 89.48, H 10.52. Gef. C 89.30, H 10.51.

### III. Untersuchung der Polyen-Alkohole.

Die Hälfte des Roh-Xanthophylls (Abschn. I) wurde aus Methanol fraktioniert. Es ergab sich, daß mindestens zwei sauerstoff-haltige Farbstoffe anwesend sind, die aber auf diesem Wege nicht vollständig geschieden werden können. Die folgenden Fraktionen waren gut krystallisiert:

Frakt. I: 105 mg, Schwerpunkte in  $\text{CS}_2$ : 504, 472.3  $\mu\mu$ . Mit 25-proz. HCl: stark blau.

Frakt. II: 92 mg, Schwerpunkte in  $\text{CS}_2$ : 505, 473  $\mu\mu$ . Mit 25-proz. HCl: hellblau.

Frakt. III: 33 mg, Schwerpunkte in  $\text{CS}_2$ : 508, 475  $\mu\mu$ . Mit 25-proz. HCl: schwache

Mutterlauge: Schwerpunkte in  $\text{CS}_2$ : 508, 475  $\mu\mu$ . Reaktion.

Die Fraktionen I–III wurden einzeln in Schwefelkohlenstoff auf  $\text{CaCO}_3$  chromatographiert und ergaben alle eine bräunlichgelbe, darunter eine orangefarbene Zone, und zwar die erstere in fallender Breite, von I–III. Die entsprechenden Scheiben wurden vereinigt, mit methanol-haltigem Äther eluiert und nach dem Wegwaschen des Alkohols und Trocknen verdampft.

Lutein (Xanthophyll): Der aus dem orangefarbenen Adsorbat stammende Farbstoff wog, nochmals aus Methanol krystallisiert, 78 mg und zeigte das für Blatt-Xanthophyll typische Bild: Lange, gelbe Prismen mit schwalbenschwanzförmigen Einschnitten und roten Kreuzungsstellen. Makroskopisch: metallglänzend. Schmp. 193° (korr.). Salzsäure-Reaktion: negativ. Daß in der Tat kein besonderes „Cucurbita-xanthin“ vorliegt, geht auch daraus hervor, daß wir das Präparat aus einer mit Brennessel-Xanthophyll gemeinsamen Lösung chromatographisch nicht zerlegen konnten. Der oberste und der unterste Teil der Farbzone waren in jeder Hinsicht, auch spektroskopisch, identisch.

Absorptionsmaxima des Cucurbita-Luteins in  $\text{CS}_2$ : 508, 475.5, (446)  $\mu\mu$ ; von den japanischen Forschern wurden keine diesbezüglichen Angaben gemacht.

2.982 mg Sbst.: 9.212 mg  $\text{CO}_2$ , 2.700 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_2$ . Ber. C 84.45, H 9.92. Gef. C 84.25, H 10.13.

$$[\alpha]_D^{20} = +(100 \times 0.18) : (1 \times 0.124) = +145^\circ (\text{in Chloroform}).$$

In den Mutterlaugen war gleichfalls nur Lutein nachweisbar: 508, 475.5  $\mu\mu$  (in Schwefelkohlenstoff).

Viola-xanthin: Der aus den bräunlichgelben, oberen Adsorptionszonen isolierte Farbstoff wurde aus Methanol kristallisiert (10 mg). Das Präparat ist grundverschieden von Xanthophyll: es glänzt nicht, bildet mikroskopische, lange, gebogene, zu Garben gruppierte, gelbe Nadeln, die mit rauchender Salzsäure eine intensiv blaue Farbe geben. Schmp. 198—199° (korr.). Das Verhalten bei der Entmischung ist das von R. Kuhn und A. Winterstein<sup>9)</sup> beschriebene.

Opt. Schwerpunkte in CS<sub>2</sub>: 500.5, 469  $\mu\mu$ .

3.025 mg Sbst.: 8.839 mg CO<sub>2</sub>, 2.670 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 79.93, H 9.40. Gef. C 79.69, H 9.87.

$[\alpha]_D^{20} = +(100 \times 0.08^0) : (1 \times 0.208) = +38^0$  (in Chloroform).

Man kann übrigens das rohe Gesamt-xanthophyll-Präparat direkt chromatographisch auf Viola-xanthin verarbeiten, von welchem wir auf diesem Wege weitere 35 mg isolierten (entspr. 25 kg frischem Fruchtfleisch).

Mit der Isolierung von Carotinoiden aus Geflügel-Federn sind wir beschäftigt.

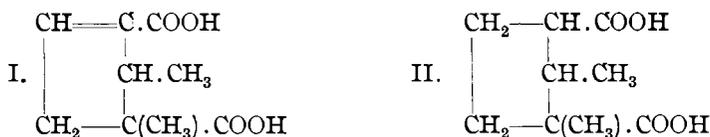
Dem van't-Hoff-Fonds der Amsterdamer Akademie der Wissenschaften sei bestens für die Unterstützung gedankt.

### 158. Gust. Komppa und Waldemar Rohrmann: Synthetische Arbeiten in der Santen-Reihe: Totalsynthese der Santensäure (Vorläuf. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Finnlands, Helsinki.]

(Eingegangen am 26. März 1934.)

Der eine von uns<sup>1)</sup> hat seinerzeit über die Synthese der Iso-santensäure (II) berichtet, die aus der Dehydro- $\pi$ -apocamphersäure (I) durch Anlagerung von Bromwasserstoff und anschließende Reduktion mit Zinkstaub-Eisessig erhalten wurde. Wir haben nun gefunden, daß die De-



hydro-säure (I) auch bei der katalytischen Reduktion nach Skita die Iso-santensäure liefert<sup>2)</sup>, wobei jedoch gleichzeitig in geringer Menge ein Gemisch anderer Säuren entsteht, deren Trennung bis jetzt nicht gelungen ist. Analyse und Titration beweisen jedoch, daß dem Gemisch die gleiche Zu-

<sup>9)</sup> B. 64, 326 [1931].

<sup>1)</sup> Komppa, B. 65, 1708 [1932].

<sup>2)</sup> vgl. auch Enkvist, Journ. prakt. Chem. [2] 137, 261 [1933].