

B. Aus synthetischem β -Heptaacetyl- β -1-*l*-rhamnosido-6-*d*-glykose: 2 g Substanz werden genau unter den oben gegebenen Bedingungen in das Chlorprodukt verwandelt. Erhalten 1.45 g Krystalle, die bei 149° zu sintern beginnen und bei 150.5—151° vollkommen geschmolzen sind.

$$[\alpha]_D^{20} = 1.34^\circ \times 10 / 0.2034 = +65.88^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

0.2992 g Stbst.: 4.88 ccm n_{10} -AgNO₃.

C₂₄H₃₃O₁₅Cl (596.84). Ber. Cl 5.94. Gef. Cl 5.78.

β -1-Methyl-hexaacetyl- β -1-*l*-rhamnosido-6-*d*-glykose (III).

A. Aus Acetochlor-rutinose: 1 g der Chlorverbindung werden in 15 ccm absol. Methylalkohol gelöst und nach Zusatz von 1 g trockenem Silbercarbonat 1 Stde. am Rückfluß-Kühler gekocht. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft und der Rückstand 2-mal aus je 3 ccm Alkohol umkrystallisiert. Erhalten 0.70 g seidenglänzender, farbloser Nadelchen, Schmp. 138—139°, Misch-Schmp. mit dem synthetischem Produkt 139—140°.

$$[\alpha]_D^{20} = -0.93^\circ \times 10 / 0.2058 = -45.19^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

4.670 mg Stbst.: 1.898 mg AgJ.

C₂₅H₃₆O₁₆ (592.29). Ber. CH₃O 5.24. Gef. CH₃O 5.37.

B. Synthetisches Produkt: 1 g wurde genau nach obiger Vorschrift verarbeitet. Erhalten 0.75 g Krystalle, Schmp. 139.5—140°.

$$[\alpha]_D^{20} = -0.90^\circ \times 10 / 0.1960 = -45.91^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

5.140 mg Stbst.: 2.030 mg AgJ.

C₂₅H₃₆O₁₆ (592.29). Ber. CH₃O 5.24. Gef. CH₃O 5.22.

Obige Arbeit wurde mit Mitteln der „Rockefeller Foundation“ ausgeführt, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken.

264. L. Zechmeister, T. Béres und E. Ujhelyi: Zur Pigmentierung der reifenden Kürbis-Blüte (*Cucurbita pepo*).

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

(Eingegangen am 15. Juni 1935.)

Die im pflanzlichen Gewebe während des Reife- bzw. Vergilbungs-Vorganges stattfindende Biosynthese, Verwandlung, Akkumulation und das schließliche Verschwinden von Polyen-Pigment ist bisher nur in wenigen Fällen quantitativ verfolgt worden¹⁾. Wir fanden hierzu ein günstiges Untersuchungs-Objekt in den Blüten-Blättern der Kürbis-Pflanze²⁾. Diese verlieren im Herbst ihr Chlorophyll und damit die grüne Farbe, gleichzeitig

¹⁾ vergl. z. B. R. Kuhn u. H. Brockmann, Ztschr. physiol. Chem. **206**, 41 [1932]. — I. A. Virtanen, S. v. Hausen u. S. Saastamoinen, Biochem. Ztschr. **267**, 179 [1933]. — P. Karrer u. O. Walker, Helv. chim. Acta **17**, 43 [1934]. — Zusammenfassendes: L. Zechmeister, Carotinoide usw., S. 21—27 (Berlin, Julius Springer [1934]).

²⁾ Die Literatur enthält über deren Farbstoff unseres Wissens nur eine kurze Angabe von G. Michaud u. J. F. Tristan, Arch. Sciences phys. nat. Genève **37**, 47 [1914]; krystallisierte Präparate wurden nicht bereitet.

tritt aber ein recht lebhafter Farbton auf, der offenbar nicht von dem normalen Blattgelb herrührt. Der Umschlag setzt sehr deutlich oben, an dem offenen Teile des Blüten-Kelches ein und erfaßt dann mit mäßiger Geschwindigkeit die unteren Bezirke.

Zur Vornahme von Pigment-Analysen wurde der Zeitpunkt gewählt, in dem jedes Blüten-Blatt etwa zu $\frac{1}{3}$ noch grün war. Man erzielt so den Vorteil, daß zwei Reife-Stufen derselben Individuen in den Versuch kommen. Wir durchschnitten zahlreiche Blüten-Blätter, entlang der Farbgenze und verarbeiteten das getrennte Material chromatographisch, zum Teil auch präparativ. Die mittels der Tswettschen Adsorptions-Säule erhaltenen Ringe zeigten im Colorimeter den nachstehenden Polyen-Gehalt an, auf je 1 kg getrockneten (14 kg frischen) Rohstoff berechnet:

	grüne Droge	gelbe Droge
Carotin, $C_{40}H_{56}$	19 mg	83 mg
Krypto-xanthin, $C_{40}H_{56}O$	26	92
Lutein (Xanthophyll), $C_{40}H_{56}O_2$..	126	16
Zea-xanthin, $C_{40}H_{56}O_2$	40	500
Unbekannt (als Lutein ber.)	21	36
	192 mg	608 mg

Die O-haltigen Vertreter lagen in beiden Fällen verestert vor.

Man sieht, daß Hand in Hand mit dem Farbumschlag mehr Carotin und ferner ein merkwürdig hoher Betrag an Polyen-Alkoholen gebildet wird, deren Summe sich verdreifacht hat. Auch das relative Gewichts-Verhältnis der einzelnen Xanthophylle ist stark verschoben: das Lutein geht zurück, hingegen erscheint sehr viel Zea-xanthin, das sonst in grünen Blättern meist fehlt. In der reifenden Cucurbita-Blüte wird der herbstliche Mehrgehalt an Polyen zweifellos aus einer farblosen Vorstufe erzeugt. Inwiefern Spaltprodukte des verschwundenen Xanthophylls an diesem Vorgang teilnehmen, ist zweifelhaft; bestenfalls könnte aus dieser Quelle nur ein Bruchteil des, während der Biosynthese auftretenden Material-Bedarfes gedeckt werden.

Im Anschluß an diesen Befund skizzieren wir nachstehend die Isolierung und Identifizierung der drei genannten Polyen-Alkohole, ausgehend von vergilbten Blütenblatt-Teilen. Man gewinnt u. a. gegen 80 mg umkrystallisiertes Krypto-xanthin $C_{40}H_{56}O$ aus 1 kg trockenem Rohmaterial. Diese praktisch brauchbare Ausbeute ist zwar ungünstiger als die mit Physalis-Kelchen erzielte, doch wird der Ertrag aus gelbem Mais mehrfach übertroffen³⁾.

Beschreibung der Versuche.

1 kg Drogenmehl (aus männlichen Blüten) wurde mit 15 l Äther kalt erschöpft und der Auszug mit $\frac{1}{10}$ Vol. konz. methanol. Kali $2\frac{1}{2}$ Tage verseift (N_2). Beim Eindampfen des vorher alkali-frei gewaschenen und getrockneten Extraktes schieden sich Farbstoff-Krystalle ab, mit viel Farblosem vermengt. Wir haben mit dem klebrigen Trockenrückstand eine Entmischung zwischen 95-proz. Holzgeist und schwach benzol-haltigem Benzin vorgenommen, wobei der Hauptanteil der Polyene in die Unterschicht ging. Aus dieser wurden die Carotinoide in Äther übergeführt, der Trockenrückstand des

³⁾ R. Kuhn u. Chr. Grundmann, B. 66, 1746 [1933], 67, 593 [1934].

letzteren mit Schwefelkohlenstoff aufgenommen und auf Calciumcarbonat chromatographiert.

Es bildeten sich sechs Farbscheiben aus, von denen die beiden obersten keine definierbaren Absorptionsbänder lieferten. Das Spektrum der 3. Zone wurde erst nach Wiederholung des Tswettschen Versuches scharf (opt. Schwerpunkte in CS_2 : 476, 447 $\mu\mu$), diese Fraktion erwies sich aber gleichfalls als nicht krystallisierbar. Aus der 4. Zone isolierten wir Zeaxanthin, aus der 5. Lutein, während die unterste Farbscheibe bei dem Nachwaschen durch die Säule ging und Krypto-xanthin ergab.

a) Zea-xanthin: Nach der Elution mit alkohol-haltigem Äther wurde mit diesem Anteil die Chromatographie wiederholt. Nun war der Farbstoff aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther gut krystallisierbar; das isolierte Präparat mußte aber, zur Ausschaltung der letzten Spuren von Begleitern, noch 2-mal der Adsorptions-Analyse unterworfen werden. Die Ausbeute betrug 72% der colorimetrisch gemessenen Menge, nämlich 285 mg, neben weiteren 75 mg aus den Mutterlaugen. Aus CS_2 + Petroläther krystallisiert, erhält man 1—2 mm lange Nadeln, die scharf bei 199° (korr.) schmelzen. Mit einem Präparat anderer Herkunft: keine Depression. Extinktionsmaxima in Schwefelkohlenstoff: 519 und 482 $\mu\mu$.

3.895, 4.224 mg Sbst.: 12.070, 13.080 mg CO_2 , 3.485, 3.770 mg H_2O .

$\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_2$. Ber. C 84.44, H 9.93. Gef. C 84.51, 84.45, H 10.01, 9.99.

b) Lutein (Xanthophyll): In ähnlicher Weise wurde der nächste Farbring eluiert und bearbeitet, doch genügte hier 1-malige Wiederholung der Chromatographie. Ausbeute 5 mg = 31% d. Th. Schmp. 192° (korr.); opt. Schwerpunkte in CS_2 : 508, 476 $\mu\mu$. Typische mikroskopische Formen des Luteins.

2.025 mg Sbst.: 6.252 mg CO_2 , 1.770 mg H_2O .

$\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_2$. Ber. C 84.44, 9.93. Gef. C 84.20, H 9.78.

c) Krypto-xanthin: Die durch die Säule gesickerte Farbstoff-Lösung enthielt viel Krypto-xanthin, neben etwas Carotin. Sie wurde verdampft und mit Benzin aufgenommen. Im Calciumhydroxyd-Chromatogramm ließ sich der überwiegende Anteil des Polyen-Inhaltes stärker fixieren, während das Carotin beim Nachwaschen mit viel Benzin schließlich die Säule verließ. Nach der Elution und Wiederholung des Versuches war der Farbstoff chromatographisch einheitlich. Er wurde eluiert, in Äther getrieben und aus Benzol + Methanol krystallisiert. Ausbeute 60 mg, aus der Mutterlauge weitere 20 mg, insgesamt rund 90% der in der Droge vorliegenden Menge. Fläche, viereckige Prismen. Schmp. und Misch-Schmp. 168—169° (korr.). Schwerpunkte in CS_2 : 518, 482 $\mu\mu$. Verhalten bei der Entmischungsprobe charakteristisch⁴⁾. Ein künstlich vorbereitetes Gemisch mit Krypto-xanthin anderer Herkunft ließ sich im Chromatogramm nicht aufteilen.

4.240, 3.648 mg Sbst.: 13.410, 11.595 mg CO_2 , 3.952, 3.400 mg H_2O .

$\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}$. Ber. C 86.89, H 10.22. Gef. C 86.25, 86.68, H 10.43, 10.43.

Hrn. Privatdoz. L. v. Cholnoky danken wir für die Ausführung der Mikroanalysen.

⁴⁾ vergl. R. Kuhn u. Chr. Grundmann (l. c.); dortselbst s. die Erklärung für die zu tiefen C-Werte.