

108. L. Zechmeister, T. Béres und E. Ujhelyi: Zur Pigmentierung der reifenden Kürbis-Blüte (II. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 8. Februar 1936.)

Die in der I. Mitteilung gemachten Angaben¹⁾ über die Verwandlung und Neubildung von Polyen zur Zeit des Ausreifens der Blüte (*Cucurbita pepo*) können heute mit der Beschreibung eines Neben-farbstoffes ergänzt werden. Dieser zeigt die Zusammensetzung $C_{40}H_{58}O_3$ oder $C_{40}H_{56}O_3$, er kann aber, schon im Hinblick auf die viel langwelligere Licht-Absorption mit Flavoxanthin²⁾ nicht identisch sein.

Vor kurzem haben nun P. Karrer und A. Oswald³⁾ in den Antheren von *Lilium tigrinum* ein weiteres Carotinoid von der obigen Zusammensetzung entdeckt und es mit dem Namen „Antheraxanthin“ belegt. Nach der von diesen Forschern gegebenen Beschreibung war zu erwarten, daß unser Präparat damit identisch sei, und in der Tat zeigte ein von Hrn. P. Karrer (Zürich) freundlichst durchgeführter, direkter spektroskopischer Vergleich, daß die Banden gegenseitig zusammenfallen; auch in Bezug auf den Schmelzpunkt bestanden nur Differenzen von höchstens 1—2°. Nach unseren Versuchen sind auch das Verhalten bei der Entmischung, Farbe der Lösungen, Krystallformen usw. weitgehend ähnlich, und wenn auch kleine Abweichungen in der Salzsäure-Reaktion festgestellt wurden, so schien doch das Gesamtbild auf eine Identität hinzuweisen.

Als wir jedoch ein künstliches Gemisch der beiden Präparate⁴⁾ in Benzol, auf Calciumhydroxyd chromatographierten, fand eine so scharfe Trennung statt, daß alsbald eine mehrere Zentimeter hohe, weiße Scheibe zwischen den beiden Farbzonen erschien. Die obere Lage wird von dem Antheraxanthin eingenommen. Der Versuch, aus welchem die Leistungsfähigkeit der Tswett-schen Methode, auch für den Fall sehr ähnlicher Substanzen, erneut hervorgeht, beweist die Verschiedenheit der beiden verglichenen Polyene.

Über das, aus den vergilbten Blütenblatt-Teilen der Kürbis-Pflanze isolierte Carotinoid, das Petaloxanthin genannt werden soll⁵⁾, folgen nachstehend einige Angaben.

Beschreibung der Versuche.

Als nach einer Vorschrift der I. Mitteil. (S. 1323, Zeile 1) die Rohcarotinoide in Schwefelkohlenstoff aufgenommen wurden, blieb ein roter, bedeutend schwerer löslicher Anteil zurück; dasselbe geschah vor der Wiederholung der Chromatographie mit der Zeaxanthin-Fraktion (s. ebendort, Zeile 11). Die beiden, bereits krystallinischen Rohprodukte wurden vereinigt und, zwecks Ausschaltung von Farblosem, aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther fraktioniert umkrystallisiert, wobei zuerst ein weißer Begleiter erschien und sich abfiltrieren ließ. Nun nahmen wir den Abdampf-

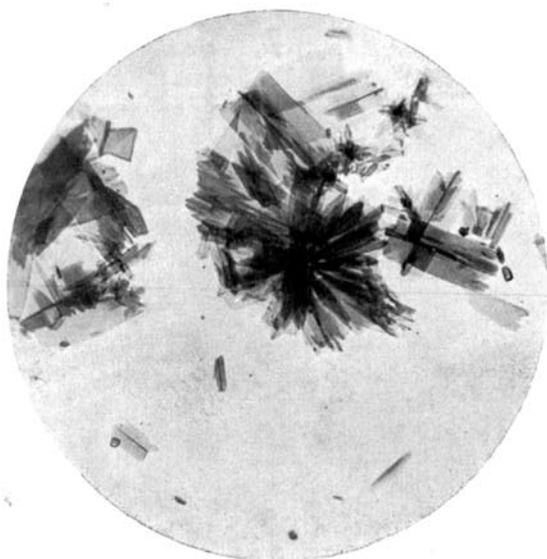
¹⁾ B. 68, 1321 [1935].

²⁾ R. Kuhn u. H. Brockmann, Ztschr. physiol. Chem. 218, 192 [1931].

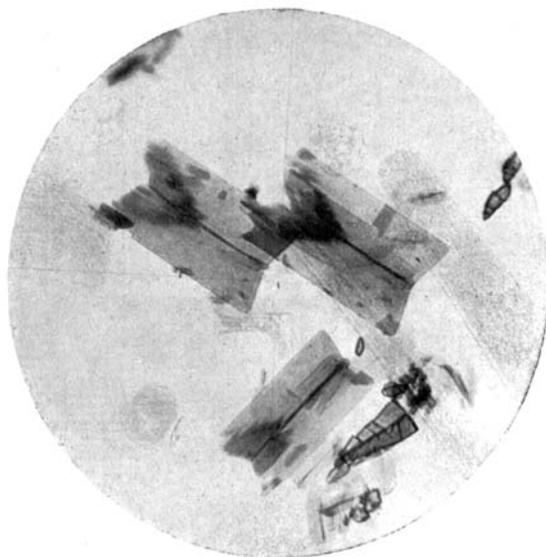
³⁾ Helv. chim. Acta 18, 1303 [1935].

⁴⁾ Für die Überlassung einer Antheraxanthin-Probe sind wir Hrn. Prof. Karrer zu bestem Danke verpflichtet.

⁵⁾ Die naheliegende Bezeichnung „Cucurbitaxanthin“ ist bereits für ein anderes Präparat gebraucht worden: H. Sugimoto u. K. Ueno, Bull. Soc. chim. Japan 6, 221 [1931]; vergl. hierzu B. 67, 824 [1934].



Petaloxanthin (aus Alkohol 300 ×).



Petaloxanthin (aus Alkohol 300 ×).

Rückstand der Mutterlauge in viel Schwefelkohlenstoff auf und chromatographierten auf Calciumcarbonat. Von zwei dünnen, höher stehenden Zonen abgesehen, deren Pigment-Inhalt besonders stark mit Salzsäure reagierte, war die Hauptmenge einheitlich und bildete einen breiten, ziegelrötlichen Farbring. Die Wiederholung der Adsorptions-Analyse führte zu keiner weiteren Aufteilung mehr. Man eluierte mit methanol-haltigem Benzol, wusch sehr gründlich mit Wasser aus (sonst Aschegehalt!), dampfte ab und krystallisierte 1—2-mal aus CS_2 + Petroläther um. Ausbeute: über 20 mg, aus 1 kg vergilbtem, getrocknetem Blütenblatt-Mehl.

5.135, 4.830 mg Sbst.: 15.410, 14.495 mg CO_2 , 4.470, 4.205 mg H_2O .

$\text{C}_{40}\text{H}_{68}\text{O}_3$. Ber. C 81.85, 9.97. Gef. C 81.84, 81.85, H 9.74, 9.74.

(Die um 2 H ärmere Formel erfordert C 82.13, H 9.66 und ist nicht ganz auszuschießen.)

Petaloxanthin löst sich nur mäßig in Schwefelkohlenstoff, recht gut in Benzol, spärlich in kaltem Alkohol (besser in der Siedehitze); es ist fast unlöslich in Benzin oder Petroläther. Bei der Entmischung ist das Verhalten rein hypophasisch. Unterschichtet man eine verdünnte, ätherische Lösung mit 37-proz. Salzsäure, so nimmt die Unterschicht eine nur mäßig intensive blaue Farbe an; sie ist schwächer als die, von dem Karrerschen Antheraxanthin-Präparat gegebene und schlägt auch viel später in violettstichig-blau um.

Das reine Petaloxanthin krystallisiert aus Petroläther + Schwefelkohlenstoff in langen Spießen, die einseitig schräg abgeschnitten oder zugespitzt sind. Typische und dem Antheraxanthin ähnliche Formen bilden sich aus, wenn 96-proz. Äthylalkohol zur Umscheidung angewandt wird: Man erblickt seidenartig-hellgelb glänzende, feine Täfelchen, die unter schwachem Flimmern in der Flüssigkeit schwimmen. Das Mikroskop zeigt lebhaft strohgelbe, sehr dünne, längliche Vierecke mit spitzen Winkeln, welche oft fast parallel gruppiert oder radial angeordnet sind, wodurch fächer- oder blumen-ähnliche Aggregate entstehen. Zufolge einer häufigen Zwillingbildung sind zusammengewachsene Objekte handartig verzackt oder gezahnt, zuweilen buchförmig (vergl. Tafel).

Der Schmelzpunkt scheint empfindlich zu sein. Wir maßen im Ölbad einmal $211\text{—}212^\circ$ (korr.), nach dem Umkrystallisieren, im Berl-Block, mit einem abgekürzten Thermometer nur 202° ; unter den letzteren Bedingungen schmolz ein Gemisch mit Antheraxanthin bei 198° . P. Karrer und A. Oswald geben für Antheraxanthin 207° (unkorr.), bzw. 211° (korr.) an.

Im Chromatogramm (Schwefelkohlenstoff und Calciumcarbonat oder Benzol + Calciumhydroxyd) steht das Petaloxanthin tiefer als Antheraxanthin, aber höher als Zeaxanthin oder Lutein.

Optische Schwerpunkte am Gitter-Spektroskop Zeiss (Kupferoxyd-Ammoniak-Filter):

In Alkohol	483	und	451.5 μ .
In Schwefelkohlenstoff	514.5	und	481 μ .
In Chloroform	492	und	460.5 μ .
In Benzol	494	und	460.5 μ .

Die Banden sind scharf begrenzt und leicht zu messen. Die in Alkohol und in Benzin ermittelten Extinktionsmaxima fallen praktisch zusammen.

Zum Schlusse danken wir Hrn. Privatdozent L. v. Cholnoky für die Durchführung der Mikroanalysen.