76. Ueber die Carotinoide von Cucurbita.

I. Die Pigmente der Frucht von *Cucurbita maxima*, Duchesne.

Von Harusada SUGINOME und Kiyoshi UENO.

Aus dem Chemischen Institut der Kaiserlichen Universität Hokkaido, Sapporo.

(Rec. June 28, 1931. Comm. by R. MAJIMA, M.I.A., July 13, 1931.)

Im Jahr 1885 hat Arnaud¹⁾ einen kristallisierten Chlorophyllbegleiter untersucht und gefunden, dass dieser wahrscheinlich mit dem Farbstoff der Möhre (*Daucus carota*) und *Cucurbita pepo*, dem Carotin, identisch ist. Darüber gibt es aber keine ausführliche Beschreibung. Bisher untersuchten weder Chemiker noch Botaniker das Pigment im Fleisch von *Cucurbita*, als erster hat Ansai²⁾ Carotinosi, eine gelbe³⁾ Färbung der Haut, die durch das Essen von *Cucurbita* verursacht wird, darauf zurückgeführt, dass der gelbe Farbstoff durch die Schweiss-drüse ausgeschieden wird. Als Ausgangsmaterial hatte Genannter einen Extrakt benutzt, der durch Behandlung der Frucht von *Cucurbita maxima* mit Petroläther erhalten wurde. Die Isolierung der Farbstoffe im kristallisierten Zustande gelang bisher noch nicht.

Im folgenden sei über die Isolierung und über die Eigenschaften der Pigmente berichtet:

Die zerhackte Frucht wurde mit Aceton extrahiert und der mit diesem Extrakte ausgeführte Entmischungs-Versuch nach Sorby-Kraus-Willstätter ergab, dass die Frucht von *Cucurbita maxima* wenigstens ein sauerstofffreies und daneben ein sauerstoffhaltiges Pigment enthält. Da sie mit keinem der bekannten, wohldefinierten Carotinoiden des Pflanzenreichs übereinstimmen, geben wir ihnen die Namen Cucurbiten und Cucurbitaxanthin.

Neuerdings haben Kuhn, Winsterstein und Kaufmann,⁴⁾ Zechmeister und Cholnoky,⁵⁾ zu gleicher Zeit und unabhängig, ein verestertes Carotinoid, Physalien, aus der Judenkirsche und der Bocksdornbeere gefunden.

1) Compt. rend. **100**, 751 (1885).

2) Japanese Journal of Medical Sciences. V. Pathology. Vol. I. No. 3, page 175 (1928).

3) In Hokkaido sieht man oft Carotinosi der Bauern, welche dort in Herbst *Cucurbita maxima* zu essen pflegen.

4) B. **63**, 1489 (1930).

5) A. **481**, 42 (1930).

Aus *Cucurbita maxima* wurde noch kein verestertes Carotinoid isoliert aber durch Behandlung der Mutterlauge des Cucurbitens mit methylalkoholischem Kali Palmitinsäure gewonnen. Es ist allerdings fraglich, ob die Palmitinsäure aus einem Farbstoff oder aus einem Begleitstoff der Carotinoide, wie Phytosterin, kommt.

Cucurbiten kristallisiert aus Petroläther in dunkelbraun gefärbten rhombischen glänzenden Täfelchen mit starkem Pleochroismus. In der Durchsicht sind die Kristalle dunkelrot. Der Schmelzpunkt liegt bei 179–180° (unkorr.). 10 Kg frische Frucht lieferten 0.18 g reines Cucurbiten. Die Ausbeute an dem Farbstoff ist abhängig von der Reife der Frucht. Die Elementaranalyse ergibt als Bruttoformel des Cucurbitens $C_{30}H_{56}$. In Benzin ist es löslich, in Alkohol aber sehr wenig. In konzentrierte Schwefelsäure löst sich das Cucurbiten wie Carotin mit tiefindigoblauer Farbe. Auch die anderen Farbenreaktionen, mit Ausnahme jener mit Ameisensäure, erinnern an Carotin. Für den direkten Vergleich diente Carotin, welches aus *Daucus carota* gewonnen worden war.

Herr Prof. G. Nakamura hatte die Güte, die Absorptionskurven des von uns erhaltenen Cucurbitens und Carotins zu vergleichen. Beide Absorptionskurven stehen zwar sehr nahe, aber jene des Carotins ist etwas nach rot verschoben.

Neuestens haben Karrer¹⁾ und seine Mitarbeiter die Einheitlichkeit des Carotins bezweifelt, nachdem es ihnen gelungen ist, den Schmelzpunkt durch häufiges Umkristallisieren aus Petroläther auf 181–182° zu steigern. Die genannten Verfasser nahmen an, dass Carotin nach Willstätter und seinen Mitarbeitern²⁾ ein Gemisch aus α - und β -Carotin ist. Nach ihrer Beschreibung scheint β -Carotin noch nicht ganz rein dargestellt worden zu sein und sie vermuteten, dass β -Carotin in reinem Zustand optisch inaktiv sei. Doch steht Cucurbiten, so weit es den Schmelzpunkt betrifft, sehr nahe dem β -Carotin.

Der zweite Nebenfarbstoff in der Frucht von *Cucurbita maxima*, für den wir den Namen Cucurbitaxanthin vorschlagen, wurde mit einem Mengenverhältnis 1.6:1.0 (zugunsten des Cucurbitens) isoliert. Dieser Farbstoff ist unlöslich in Petroläther, wohl aber löslich in

1) P. Karrer, Z. angew. Chem. **42**, 923 (1929); H. v. Euler, P. Karrer und M. Rydbom, B. **62**, 2447 (1929); P. Karrer, A. Helfenstein, H. Wehrli, B. Pieper und R. Marf, Helv. **14**, 614 (1931).

2) R. Willstätter und W. Mieg, A. **355**, 1 (1907); H. H. Escher, Dissertation Zurich. Polytechnikum (1909); R. Willstätter und H. H. Escher, Z. physiol. Chem. **64**, 47 (1910).

Methyl- und Aethylalkohol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Aus Methanol kristallisiert es in ziegelroten körnigen Kristallen mit Metallglanz. Die Kristalle sind in der Durchsicht dunkelgelb. Der Schmelzpunkt liegt bei 180° (unkorr.) Cucurbitaxanthin besitzt die Zusammensetzung $C_{40}H_{56}O_2$ und gehört somit in die Gruppe der Xanthophylle. Es ist optisch aktiv, und zwar rechtsdrehend: $[\alpha]_D^{20} = +105^{\circ}$ (in Chloroform).

Bezüglich der Konstitution des Cucurbitens und Cucurbitaxanthins sind Untersuchungen im Gange.

Der grösste Teil der Kosten dieser Untersuchungen wurde durch Gelder aus der Kaiserlichen Akademie gedeckt. Für diese Beihilfe möchten wir auch an dieser Stelle unseren ergebensten Dank aussprechen.