

442. L. Zechmeister und P. Tuzson: Der Farbstoff der Wasser-Melone.

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

(Eingegangen am 22. Oktober 1930.)

Das Pigment im Fruchtfleisch der Wasser-Melone (*Cucumis citrullus*) ist unseres Wissens bisher weder rein isoliert, noch der Analyse zugeführt worden; dagegen hat man mikroskopische bzw. spektroskopische Beobachtungen an dem roten Farbstoff gemacht. Bereits vor einem halben Jahrhundert haben A. und G. de Negri¹⁾ Abscheidungen von roten, luftempfindlichen Nadeln aus ätherischen Extrakten erhalten, und schon ihnen ist die große Ähnlichkeit des „Rubidins“ mit dem Tomaten-Farbstoff aufgefallen. Courchet²⁾ hat dann in seiner ausführlichen Abhandlung kurz angegeben, daß die schöne Farbe des Fruchtfleisches von krystallinischen Gebilden herrührt, die aus langen, carminroten Lamellen bestehen und nicht zu unterscheiden sind von entsprechenden Krystallisationen aus der Tomate. Während in diesen Arbeiten nichts über Nebenfarbstoffe erwähnt ist, wurde von N. A. Monteverde und N. W. Lubimenko³⁾, die die Anwesenheit des Lycopins auch spektroskopisch bestätigten, die folgende kurze Angabe gemacht: „Außer Lycopin enthalten die Chloroplasten der reifen Wasser-Melone noch Carotin und Xanthophyll.“

Für eine präparative Verarbeitung bietet die *Cucumis-citrullus*-Frucht ein besonders angenehmes Ausgangsmaterial. Ist der hohe Wasser-Gehalt einmal entfernt worden, so hinterbleibt eine faserige, an Lipoiden außerordentlich arme Droge. Der mit Extrakten derselben ausgeführte Entmischungs-Versuch nach Sorby-Kraus-Willstätter ergab, daß die Wasser-Melone frei von Xanthophyll ist, und da eine vorangegangene alkalische Behandlung nichts an dem Ergebnis der Probe geändert hat, können auch veresterte Carotinoide⁴⁾ nicht anwesend sein. In der Tat ist das Pigment der Wasser-Melone sauerstoff-frei und besteht aus einem Gemisch der Tomaten- bzw. Mohrrüben-Farbstoffe Lycopin und Carotin, die sich auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeiten in niedrigsiedendem Petroläther weitgehend trennen und in analysen-reiner Form abscheiden ließen. Ihr etwas schwankendes Mengenverhältnis kann für das aus Südungarn stammende Material mit 8:1 bis 10:1 (zugunsten des Lycopins) angegeben werden.

Im Kleinversuch erhielten wir aus 14 kg frischer Frucht 0.2 g Lycopin-Carotin-Gemisch, während die Verarbeitung von 150 kg zur Isolierung von 1.3 g Lycopin und 0.07 g Carotin führte; weitere 0.07 g Carotin sind hier in der Mutterlauge verblieben.

Die Wasser-Melone reiht sich demnach den lycopin-führenden Früchten an: Tomate (*Lycopersicum esculentum*), Hagebutte (*Rosa canina*), *Tamus communis*⁵⁾ und *Solanum dulcamara*⁵⁾. Während aber das Pigment in den beiden letzteren Fällen bei reichlicher Luft- und Licht-Zufuhr, in der wasserarmen Fruchthaut gebildet wird, verläuft die Lycopin-Synthese in dem von der harten Rinde eingeschlossenen Melonen-Fleisch bei Licht-Abschluß und bei gedrosseltem Gas-Austausch.

¹⁾ Gazz. chim. Ital. 9, 506 [1879].

²⁾ Ann. Sciences nat. [7] 7, 263, u. zw. 333, 356 [1888].

³⁾ Bull. Acad. Sciences Petrograde [6] 7, 1105 [1913] [russisch].

⁴⁾ L. Zechmeister u. L. v. Cholnoky, A. 481, 42 [1930]; R. Kuhn, A. Winterstein u. W. Kaufmann, B. 63, 1489 [1930]. ⁵⁾ B. 63, 422, 787 [1930].

Beschreibung der Versuche.

I. Abscheidung und Identifizierung des Lycopins.

Das Fleisch von 150 kg reifer Frucht (100 kg) wurde durch die Hackmaschine getrieben, im Preßsack ausgedrückt, $\frac{1}{2}$ Tag unter Sprit stehen gelassen und von neuem stark gepreßt. Sodann haben wir das Material innerhalb 2 Tage bei 35° getrocknet und zu einem violettstichig-ziegelroten Pulver vermahlen (275 g). Zu dieser Droge kam noch ein besonders pigmentreiches Produkt; der beim ersten Abpressen der zerhackten Frucht abfließende Saft setzt nämlich feine, violetterote, zunächst unfiltrierbare Gewebstrümmen ab. Man läßt unter Zusatz von wenig Aceton stehen, hebert die obenstehende Flüssigkeit nach mehreren Stunden ab und dekantiert 2—3-mal mit Alkohol. Nun läßt sich der Schlamm filtrieren; er wird gemahlen, getrocknet und gemeinsam mit der Hauptmenge wie folgt verarbeitet.

Wir haben die Droge, in zwei Portionen zu 150 g, im Verlaufe von 4—5 Stdn., unter Zuleitung von Kohlensäure, mit insgesamt 3—4 l Schwefelkohlenstoff perkoliert und engten den filtrierten Auszug im CO₂-Strom bei 40° auf etwa 0.1 l ein. Als man dann die dunkelrote Flüssigkeit, in der bereits violetterote Prismen schwammen, mit 0.5 l Alkohol vermengte, setzte sofort reichliche Krystallbildung ein, die sich beim Abkühlen vervollständigte. Das von farblosen Begleitern freie Präparat (1.7 g) ist uneinheitlich: man sieht mit unbewaffnetem Auge stahlartig glänzende Täfelchen des Carotins, die in einer größeren Menge von matten, violettstichig roten Prismen eingebettet sind. Das Mikroskop zeigt orangegelbe Rhomboeder und violetterote, zu Sternen gruppierte Lycopin-Krystalle. Nachdem das Gemisch aus Schwefelkohlenstoff-Alkohol umgefällt wurde, wobei nur geringe Verluste eintraten, lösten wir es in 50—60 ccm Schwefelkohlenstoff und versetzten mit 0.5 l Petroläther (Sdp. bis 60°). Rund $\frac{4}{5}$ des Rohprodukten-Gewichtes (1.3 g) fielen in Form von Lycopin aus, dessen mikroskopisches Bild keine Spur von Carotin mehr zeigte. Die Mutterlaugen enthalten alles Carotin, dagegen noch mehr Lycopin, dessen Reindarstellung aber kaum lohnend ist.

Das Lycopin-Präparat zeigte sämtliche, von R. Willstätter und H. H. Escher⁶⁾ beschriebenen Merkmale des Tomaten-Farbstoffes. Der Schmelzpunkt lag bei 175° (korr., im Ölbad bestimmt). Die untenstehende erste Analyse wurde ohne weitere Reinigung vorgenommen, für die zweite haben wir die Substanz 2-mal aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther umgefällt.

0.1164 g Sbst.: 0.3801 g CO₂, 0.1076 g H₂O. — 0.1082 g Sbst.: 0.3540 g CO₂, 0.1006 g H₂O.

C₄₀H₅₆. Ber. C 89.48, H 10.52. Gef. C 89.06, 89.23, H 10.35, 10.40.

Spektrum in Schwefelkohlenstoff (5 mg in 1 l CS₂).

Schichtdicke 10 mm: I. 553—538. II. 515—497. III. 481—466.

II. Isolierung von Carotin aus den Mutterlaugen.

Aus der ersten Mutterlauge (Schwefelkohlenstoff-Alkohol) des rohen Mischpräparates ließ sich durch Konzentrieren und Abkühlen eine carotinreichere Fraktion gewinnen (0.1 g). Dieselbe wurde vereinigt mit dem Trockenrückstand der bei der Umfällung des 1.7-g-Präparates entstandenen Mutterlauge (CS₂-Alkohol). Hierzu kam noch das Filtrat vom Lycopin-Hauptpräparat (CS₂-Petroläther), das gleichfalls vollständig abgedampft wurde.

⁶⁾ Ztschr. physiol. Chem. 64, 47 [1910].

Zur Ausschaltung des beträchtlichen Lycopin-Gehaltes haben wir die Krystalle in 5 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und 100 ccm Petroläther zugesetzt. Im Eisschrank schoß allmählich Lycopin hervor. Sein Filtrat wurde abgedampft, der Rückstand in wenig CS_2 aufgenommen und mit 100 ccm Weingeist wieder gefällt. Das Carotin war nun stark angereichert, aber noch immer nicht frei von dem Isomeren. Wir lösten deshalb nochmals in 5 ccm Schwefelkohlenstoff, versetzten mit 25 ccm Petroläther und kühlten auf -18° ab. Zuerst krystallisierte eine Mischfraktion, die hauptsächlich aus Lycopin bestand und rasch abfiltriert werden konnte, sodann reines Carotin in Form von metallisch flimmernden Täfelchen, die ein homogenes mikroskopisches Bild zeigten. Die Ausbeute betrug 0.07 g; Schmp. 176° (korr., Ölbad). Ein Vergleich mit einem Carotin-Präparat anderer Herkunft ergab völlige Identität.

Zur Analyse wurde der Farbstoff aus CS_2 -Alkohol, sodann aus viel leichtem Petroläther umkrystallisiert.

3.805 mg Subst.: 12.460 mg CO_2 , 3.590 mg H_2O .

$\text{C}_{60}\text{H}_{86}$. Ber. C 89.48, H 10.52. Gef. C 89.31, H 10.56.

Spektrum in Schwefelkohlenstoff (5 mg in 1 l CS_2):

Schichtdicke 20 mm: I. 525—510. II. 492—476.

„ 10 „ : I. 524—510. II. 491—475.

Die Endmutterlauge war so stark verunreinigt, daß sich ihr Carotin-Gehalt nicht abscheiden ließ. Das Spektroskop zeigte, daß kein anderer Farbstoff zugegen sein kann, und im Colorimeter ließen sich 0.07 g Carotin feststellen. Die Menge des in 150 kg frischer Frucht enthaltenen Carotins beträgt also etwas mehr als 0.14 g und dürfte 0.2 g nicht übertreffen.

443. L. Zechmeister und J. Truka: Notiz über die Reduktion von Schiffschen Basen.

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

(Eingegangen am 22. Oktober 1930.)

Magnesium in Methylalkohol, das sich bei der Umwandlung von Nitroverbindungen in Azoxykörper bewährt hat¹⁾, kann auch zur Überführung der Gruppe $-\text{CH}:\text{N}-$ in $-\text{CH}_2.\text{NH}-$ bei der Reduktion von aromatischen Anilen vorteilhaft Verwendung finden. Die Wasserstoff-Aufnahme verläuft in neutralem Medium, und eine nennenswerte Hydroxylionen-Konzentration tritt auch dann nicht auf, wenn die Flüssigkeit nach beendeter Reaktion mit Wasser versetzt wird. Bei der Verarbeitung von alkali-empfindlichen Körpern dürfte dies von Nutzen sein.

Man löst die Schiffsche Base in nahezu wasser-freiem Holzgeist, fügt einen mindestens 5-fachen Überschuß an Magnesium (frisch geschmirgeltes Band, zu Schnitzeln zerschnitten) hinzu und reguliert den Vorgang durch Erwärmen oder Kühlen, je nach Bedarf. Nachdem das Metall verschwunden ist, wird der Alkohol durch Destillation größtenteils regeneriert, der Rückstand mit Eiswasser versetzt und das Magnesiumhydroxyd mit Hilfe von 30—50-proz. Essigsäure, eventuell unter Kühlung, in Lösung gebracht.

¹⁾ A. 468, 117 [1929], gemeinsam mit P. Rom.