

Es zeigt sich also, dass, abgesehen von einer einzigen Messung, die Resultate sehr gut übereinstimmen. Wenn man von diesem Wert (Messung II) absieht, so erhält man aus dem Durchschnitt der anderen fünf Messungen die Dissoziationskonstante für die erste Stufe des Schwefelwasserstoffs zu:  $K_1 = 3,313 \times 10^{-7}$  entsprechend einem Normalaciditätspotential von:  $\epsilon_{ac.} = 374,54$  mV.

Verglichen mit den Werten, die von den eingangs angeführten Autoren nach den Methoden der Leitfähigkeit erhalten wurden, und welche in der nachstehenden Tabelle III nochmals zusammengestellt sind, zeigt sich, dass die erste Stufe des Schwefelwasserstoffs wesentlich saurer ist, als bisher angenommen werden musste.

Tabelle III.

| Autor                           | Methode        | $K \times 10^7$ | $\epsilon_{ac.}$ |
|---------------------------------|----------------|-----------------|------------------|
| <i>Th. Paul</i> . . . . .       | Leitfähigkeit  | 1,2             | 400,03           |
| <i>Walker und Cormack</i> . .   | Leitfähigkeit  | 0,57            | 418,75           |
| <i>Auerbach</i> . . . . .       | Leitfähigkeit  | 0,91            | 406,97           |
| <i>Jellinek und Czerwinsky.</i> | verschiedene   | 72—0,23         | 297,3—441,5      |
| <i>Epprecht</i> . . . . .       | Potentiometrie | 3,313           | 374,54           |

Die Acidität der ersten Stufe des Schwefelwasserstoffs in wässriger Lösung kann also direkt verglichen werden mit derjenigen der ersten Stufe der Kohlensäure<sup>1)</sup>. Letztere Dissoziationskonstante wurde bestimmt zu  $3,1 \times 10^{-7}$ .

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

### 30. Homologe des Vitamins A (Axerophthols) und ein Abbauprodukt des $\alpha$ -Carotins, $\alpha$ -Apo-2-carotinal

von H. v. Euler, P. Karrer und U. Solmssen.

(8. II. 38.)

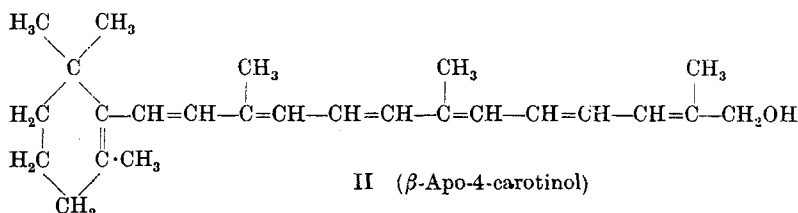
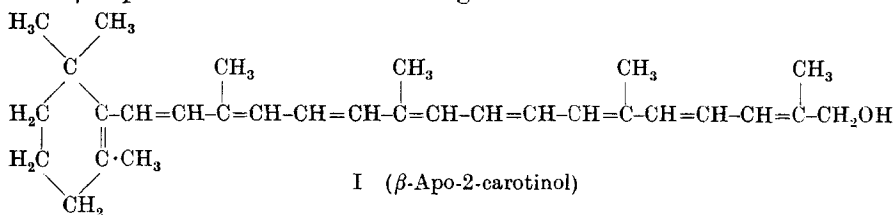
$\beta$ -Apo-2-carotinal, dessen Darstellung früher beschrieben wurde<sup>2)</sup>, lässt sich durch Reduktion mit Aluminium-isopropylat leicht und in guter Ausbeute in den zugehörigen Alkohol,  $\beta$ -Apo-2-carotinal (Formel I) überführen, in dem ein höheres Homologe des Vitamins A vorliegt. Auch  $\beta$ -Apo-4-carotinal<sup>3)</sup> kann analog reduziert werden; es ist uns aber bisher ebenso wenig gelungen, dieses Reduktionsprodukt (Formel II) zu krystallisieren, wie  $\beta$ -Apo-4-carotinal selbst.

<sup>1)</sup> Y. Kauko, Ann. Acad. Sci. Fenn. [A] **41**, Nr. 9.

<sup>2)</sup> P. Karrer, U. Solmssen, Helv. **20**, 682 (1937).

<sup>3)</sup> P. Karrer, U. Solmssen, W. Gugelmann, Helv. **20**, 1020 (1937).

obwohl Oxim und Semicarbazon des letzteren ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit besitzen. Bis jetzt schieden sich  $\beta$ -Apo-4-carotinal und  $\beta$ -Apo-4-carotinol aus Lösungen stets in Form zäher Öle ab.



Dies scheint uns bemerkenswert, da auch Vitamin A, von dem sich  $\beta$ -Apo-4-carotinol nur durch den Mehrgehalt eines Isoprenrestes unterscheidet, so geringe Krystallisationstendenz aufweist<sup>1)</sup>.

Für Vitamin A hat der eine von uns (*P. Karrer*) am *Solvay-Kongress* des vergangenen Jahres die Bezeichnung *Axerophptol* in Vorschlag gebracht, die wir künftig verwenden werden. Die Einführung eines Trivialnamens für die Verbindung empfiehlt sich nicht nur im Hinblick auf den Umstand, dass die meisten anderen, konstitutionell aufgeklärten Vitamine besondere Namen bekommen haben, sondern auch deswegen, weil man begonnen hat<sup>2)</sup>, von einem im Leberöl von Süßwasserfischen enthaltenen Carotinoid, dessen Antimontrichloridfärbung eine Absorptionsbande bei  $693 \text{ m}\mu$  besitzt und das selbst im Ultraviolett Banden bei  $350$  und  $287 \text{ m}\mu$  hat, als von Vitamin  $A_2$  zu sprechen. Obwohl es sehr wahrscheinlich ist, dass dieser Stoff für die betreffenden Fische, die ihn enthalten, eine notwendige Substanz darstellt — dies muss vor allem daraus geschlossen werden, dass er nach Untersuchungen von *G. Wald*<sup>3)</sup> im Auge jener Fische aus einem dem Sehpurpur analogen Pigment „*Porphyropsin*“ bei der Belichtung entsteht —, so erscheint es doch fraglich, ob es sich bei ihm um eine auch für Säugetiere, Meerfische usw., in denen man ihm noch nicht begegnete, ebenfalls unentbehrliche Substanz handelt. Nur wenn sie auch beim höheren Tier Vitamin A, d. h. *Axerophptol*, ersetzen kann, dürfte sie als „ein Vitamin A“ bezeichnet werden.

<sup>1)</sup> Zum krystallisierten Vitamin A von *Holmes* und *Corbet* möchten wir uns hier nicht äussern.

<sup>2)</sup> *J. R. Edisbury, R. A. Morton, G. W. Simpkins*, *Nature* **140**, 234 (1937).

<sup>3)</sup> *George Wald*, *Nature* **139**, 1017 (1937).

Weder  $\beta$ -Apo-2-carotinal noch  $\beta$ -Apo-4-carotinal sind mit jenem, bei Süsswasserfischlebern festgestellten Chromogen („Vitamin A<sub>2</sub>“) identisch, denn sowohl ihre Ultraviolett-Absorptionsspektren wie diejenigen der Antimontrichloridreaktion sind völlig verschieden.

|                                                             | $\beta$ -Apo-2-carotinal                |             |
|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------|
| Absorptionsmaxima in Schwefelkohlenstoff . . . . .          | 486                                     | 456 m $\mu$ |
| Absorptionsmaxima in Petroläther . . . . .                  | 453                                     | 423 m $\mu$ |
| „ „ Äthanol . . . . .                                       | 456                                     | 426 m $\mu$ |
| Absorptionsspektrum der Antimontrichloridreaktion . . . . . | Totalabsorption im roten Spektralgebiet |             |

Bei der partiellen Oxydation des  $\beta$ -Carotins mit Kaliumpermanganat ist  $\beta$ -Apo-2-carotinal das Hauptprodukt; an zweiter Stelle folgt mengenmässig  $\beta$ -Apo-4-carotinal;  $\beta$ -Apo-3-carotinal wird gelegentlich im Chromatogramm als sehr schmale Zone beobachtet, doch ist die Menge zur Isolierung unzureichend. Wir suchten natürlich auch nach tieferen Abbauprodukten des oxydierten  $\beta$ -Carotins. Solche sind in Fraktionen enthalten, die bei der Chromatographie an Calciumhydroxyd teilweise im Filtrat, teilweise im untersten Teil der Absorptionssäule gefunden werden. Leider ist auch deren Menge so gering (360 mg aus 8,8 g  $\beta$ -Carotin), dass sich bei der öligen Beschaffenheit der hellgelben Verbindungen eine völlige Reinigung nicht durchführen liess.

Die Reinigung versuchten wir durch erneute chromatographische Trennung, der wir einmal das Rohprodukt selbst, ein anderes Mal die mit Aluminium-isopropylat reduzierte Substanz unterwarfen. Im ersteren Fall beobachtete man mehrere (4) Schichten, die mit Antimontrichlorid in Chloroform tief blaue Färbung gaben; die blauen Lösungen zeigten eine Absorptionsbande, die bei den verschiedenen Schichten zwischen 593 und 609 m $\mu$  lag.

Wurde das Rohöl zuerst mit Aluminium-isopropylat reduziert und hierauf an Aluminiumoxyd chromatographiert, so liess sich eine Hauptschicht abtrennen (50 mg hellgelbes Öl), die mit Antimontrichlorid in Chloroform beständige Blaufärbung mit den Maxima

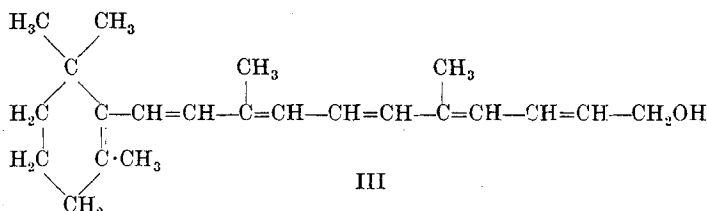
593 m $\mu$

492 m $\mu$  (nur in ganz konz. Antimontrichlorid-Lösung zu beobachten)

aufwies. Das Ultraviolettpektrum des reduzierten Öles zeigte ein sehr flaches Absorptionsmaximum zwischen 310 und 350 m $\mu$ .

Diese Substanz ist zweifellos noch unrein, was sich schon daraus ergibt, dass bei ihrem Trocknen im Hochvakuum (90°) farblose Krystalle vom Smp. 42° und von intensivem Geruch wegsublimierten. Aus den Eigenschaften des Öles (ölige Beschaffenheit, hellgelbliche

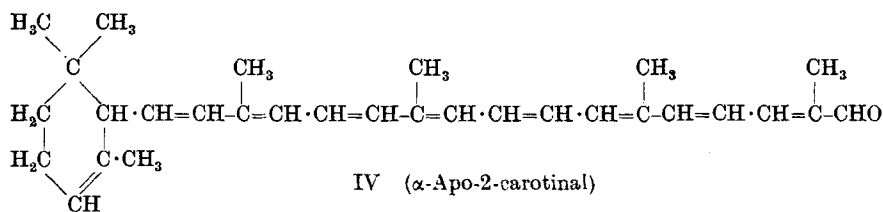
Farbe, Lage der Absorptionsbande) muss jedoch geschlossen werden, dass es aus Substanzen besteht, die dem Axerophthol nahestehen. Unseres Erachtens besteht die Möglichkeit, dass es  $\beta$ -Apo-5-carotinol (Formel III) enthält.



Das sog. „Vitamin-A<sub>2</sub>“ kann nach der Lage der Bande der blauen Antimontrichloridreaktion mit diesen hellgelblichen, öligen Abbauprodukten des  $\beta$ -Carotins auch nicht identisch sein, und es ist daher unwahrscheinlich, dass es ein höheres Homologe des Vitamins A („homolog“ im Sinn der  $\beta$ -Apo-carotinoles) darstellt.

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> haben wir mitgeteilt, dass ganz zu unterst im Chromatogramm, welches die aus  $\beta$ -Carotin entstandenen Abbauprodukte enthält, in kleiner Menge ein Pigment gefunden wurde, das nach Analyse und Absorptionsspektrum mit  $\alpha$ -Carotin übereinstimmte, jedoch einen tieferen Schmelzpunkt (169—170°) aufwies. Wir diskutierten daher die Möglichkeit, dass es mit dem sogenannten Pseudo- $\alpha$ -carotin identisch ist, für welches *Gillam* und *El Ridi* solche Eigenschaften angeben. Nachdem wir etwas grössere Mengen der Verbindung gesammelt hatten, gelang es uns, durch Umkrystallisieren den Schmelzpunkt der Substanz auf denjenigen des  $\alpha$ -Carotins (182°) zu bringen. Es liegt also nicht Pseudo- $\alpha$ -carotin, sondern  $\alpha$ -Carotin vor, das in Spuren dem verwendeten  $\beta$ -Carotin noch beigemischt gewesen sein muss. Eine Isomerisierung des  $\beta$ -Carotins in Pseudo- $\alpha$ -carotin konnten wir somit bei unseren chromatographischen Versuchen nicht beobachten.

$\alpha$ -Carotin ist der partiellen Oxydation mit Kaliumpermanganat wie andere Carotinoide zugänglich. Wenn man den Abbau unter gleichen Bedingungen wie denjenigen des  $\beta$ -Carotins vornimmt<sup>2)</sup> so weist das Chromatogramm der Oxydationsprodukte des  $\alpha$ -Carotins ähnlich viele Zonen auf wie bei der  $\beta$ -Form. Auch hier tritt die Verbindung mit dem höchsten Molekulargewicht, das  $\alpha$ -Apo-2-carotinal (Formel IV), in grösster Menge auf; wir beschreiben hier dieses Spaltstück.



<sup>1)</sup> Helv. **20**, 682, 1020 (1937).

<sup>2)</sup> Helv. **20**, 1020 (1937).

$\beta$ -Apo-2-carotinal haben wir beim oxydativen Abbau des  $\alpha$ -Carotins nicht erhalten, obwohl es durch Angriff der  $\alpha$ -Carotin-Molekel am anderen Ende theoretisch entstehen könnte. Auch beim Bixin konnten wir ja feststellen<sup>1)</sup>, dass der Abbau nicht an beiden (verschieden gebauten) Molekel-Enden einsetzt, sondern dass das eine Ende bevorzugt wird.

$\alpha$ -Apo-2-carotinal sieht in Krystallform heller aus als das  $\beta$ -Isomere und ist schwerer löslich; es krystallisiert aus Petroläther in hellroten, zu Drusen vereinigten Prismen, die bei 158° schmelzen. Schmelzpunkt des schön krystallisierten Oxims 178°. Die Absorptionsmaxima liegen etwas kurzwelliger als diejenigen des  $\beta$ -Apo-2-carotinals; der Unterschied entspricht jenem, der zwischen der Lage der Banden des  $\beta$ -Carotins und  $\alpha$ -Carotins besteht.

|                                        | 1. und 2. Absorptionsmaxima in |             |             |             |                 |
|----------------------------------------|--------------------------------|-------------|-------------|-------------|-----------------|
|                                        | Schwefelkohlenstoff            |             | Petroläther |             | Alkohol         |
| $\alpha$ -Apo-2-carotinal              | 519                            | 484 m $\mu$ | 479         | 450 m $\mu$ | unscharf        |
| $\beta$ -Apo-2-carotinal <sup>2)</sup> | 525                            | 490 m $\mu$ | 484         | 454 m $\mu$ | unscharf        |
| $\alpha$ -Carotin . . . .              | 509                            | 477 m $\mu$ | 478         | 447 m $\mu$ | 478 447 m $\mu$ |
| $\beta$ -Carotin . . . .               | 520                            | 485 m $\mu$ | 483         | 452 m $\mu$ | 484 451 m $\mu$ |

$\alpha$ -Apo-2-carotinal besitzt eine ganz aussergewöhnlich hohe spezifische Drehung, die für die D-Linie +692° beträgt. Wie bei  $\alpha$ -Carotin besteht auch bei  $\alpha$ -Apo-2-carotinal starke Mutarotation; die Drehungen nehmen mit abnehmender Wellenlänge zu.

Spezifische Drehungen in Benzol:

$$\begin{array}{ll}
 [\alpha]_{662} = + 365^{\circ} (\pm 20^{\circ}) & [\alpha]_{644} = + 461^{\circ} (\pm 25^{\circ}) \\
 [\alpha]_{626} = + 538^{\circ} (\pm 25^{\circ}) & [\alpha]_{608} = + 615^{\circ} (\pm 30^{\circ}) \\
 [\alpha]_D = + 692^{\circ} (\pm 35^{\circ}) &
 \end{array}$$

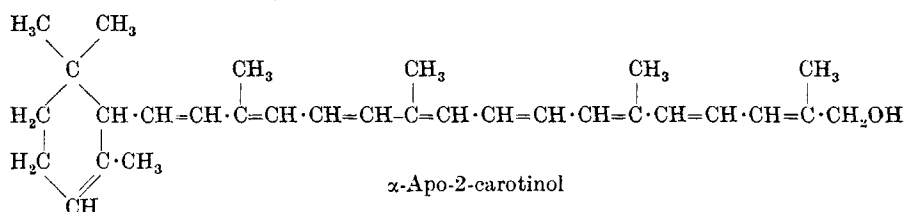
Eine eigenartige Beobachtung, die wir noch nicht erklären können, machten wir, als wir einmal chromatographisch nicht gereinigtes Carotin aus Rüben mit Kaliumpermanganat oxydierten. Hierbei wurde ein Abbauprodukt gewonnen, das im spektralen Verhalten von  $\alpha$ -Apo-2-carotinal nicht zu unterscheiden war, dessen Analyse und diejenige seines Oxims genau mit jenen des  $\alpha$ -Apo-2-carotinals bzw.  $\alpha$ -Apo-2-carotinal-oxims übereinstimmten, das aber höher schmolz als  $\alpha$ -Apo-2-carotinal (174° gegen 158°); die schönen Krystallnadeln sahen zudem dunkler aus als jene des tiefer schmelzenden  $\alpha$ -Apo-2-carotinals und besaßen violetten Oberflächenglanz. Man wäre natürlich versucht, an cis-trans-Isomere zu denken, um so mehr, als auch bei den Oximen der beiden Verbindungen Schmelz-

<sup>1)</sup> P. Karrer, U. Solmssen, Helv. 20, 1396 (1937).

<sup>2)</sup> Helv. 20, S. 683, Zeile 7 von unten ist ein Druckfehler zu berichtigen; lies dort „ $\beta$ -Carotinal“ statt „ $\alpha$ -Carotinal“ (Absorptionsspektra).

punktsdifferenzen vorhanden sind (185° bzw. 178°). Leider ist es uns in späteren Ansätzen nicht mehr gelungen, das höher schmelzende Isomere zu gewinnen, so dass wir die Frage der gegenseitigen Beziehungen aus Materialmangel noch nicht aufklären konnten. Eine Umwandlung der tiefschmelzenden Form in die hochschmelzende durch Jod gelingt nicht; der umgekehrte Versuch steht noch aus. — Gegen Polymorphie der beiden Formen spricht, dass auch bei den Oximen der beiden Isomeren Schmelzpunktsdifferenzen beobachtet werden.

Die Reduktion des  $\alpha$ -Apo-2-carotinal (tiefschmelzende Form) mit Aluminium-isopropylat führt zum  $\alpha$ -Apo-2-carotinol,



einer goldgelben, in kugeligen Drusen krystallisierten Substanz, deren Absorptionsmaxima wie folgt liegen:

|                                  |     |             |
|----------------------------------|-----|-------------|
| in Schwefelkohlenstoff . . . . . | 478 | 448 m $\mu$ |
| in Petroläther . . . . .         | 446 | 420 m $\mu$ |
| in Äthylalkohol . . . . .        | 448 | 422 m $\mu$ |

Von den früher in dieser Abhandlung beschriebenen Abbauprodukten der beiden Carotine sind bisher einige im Stockholmer Laboratorium<sup>1)</sup> durch *M. Malmberg* auf Vitamin-A-Wirkung geprüft worden, darunter  $\beta$ -Apo-2-carotinal,  $\beta$ -Apo-2-carotinal-oxim und  $\beta$ -Apo-4-carotinal-oxim. Alle drei Verbindungen zeigen starke Vitamin-A-Wirkung, die ersten beiden auch noch in Tagesdosen von 5  $\gamma$ ; bei  $\beta$ -Apo-4-carotinal-oxim betrug die kleinste geprüfte Tagesdosis 20  $\gamma$ ; sie ist ebenfalls aktiv<sup>2)</sup>. Dies wird durch die folgenden Wachstumskurven S. 217 belegt.

Dagegen erwies sich  $\alpha$ -Apo-2-carotinal sowohl in der höher wie in der tiefer schmelzenden Form in Dosen bis zu 20  $\gamma$  pro Tag am Tier inaktiv. Da in dieser Verbindung der  $\alpha$ -Jononkohlenstoffring und nicht der  $\beta$ -Jononkohlenstoffring enthalten ist, war dieses Ergebnis zu erwarten. Es bestätigt erneut, dass die Verschiebung der Doppelbindung im Kohlenstoffring aus der Lage, die sie im Vitamin A innehat, zu unwirksamen Produkten führt.

<sup>1)</sup> Der chemische Teil der vorliegenden Arbeit ist im Zürcher Chemischen Institut ausgeführt worden.

<sup>2)</sup> Anmerk. b. Korr. Inzwischen ist festgestellt worden, dass  $\beta$ -Apo-4-carotinal-oxim auch in Tagesdosen von 5  $\gamma$  genügende Vitamin-A-Wirkung aufweist.

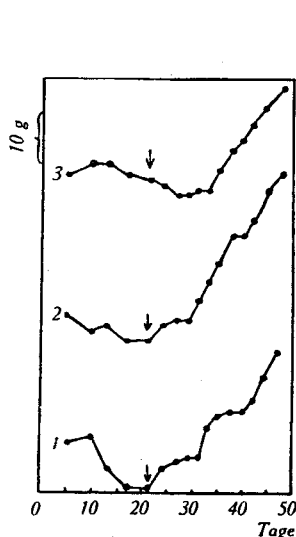


Fig. 1.  
 $\beta$ -Apo-2-carotinal  
Gewichtskurven 1—3 = 5  $\gamma$   
pro Tier und Tag.

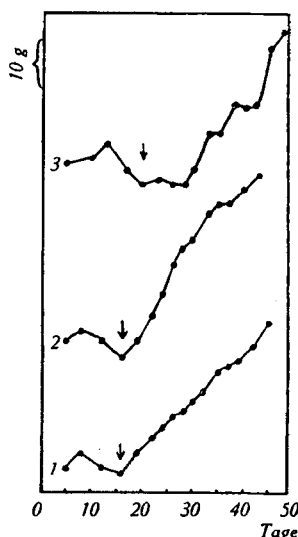


Fig. 2.  
 $\beta$ -Apo-2-carotinal-oxim  
Gewichtskurven 1—3 = 5  $\gamma$   
pro Tier und Tag.



Fig. 3.  
 $\beta$ -Apo-4-carotinal-oxim  
Gewichtskurven 6—9 = 20  $\gamma$   
pro Tier und Tag.

## Experimenteller Teil.

### $\beta$ -Apo-2-carotinal.

In einem 100 cm<sup>3</sup> Schliffkolben mit Destillieraufsatz wurden 300 mg  $\beta$ -Apo-2-carotinal in 70 cm<sup>3</sup> absolutem Isopropylalkohol gelöst, die Lösung auf 100° erhitzt und ca. 5 g Aluminium-isopropylat zugegeben. Durch das 3 Stunden im Ölbad auf 120° erhitzte Gemisch leiteten wir einen trockenen Stickstoffstrom. Am oberen Ende des Aufsatzes destillierte langsam etwas Lösungsmittel ab. Während des Erhitzens hellte sich die Farbe des Reaktionsgemisches sichtlich auf. Sodann wurde mit 10-proz. wässriger Kalilauge durchgeschüttelt, durch Zugabe von Petroläther und Benzol der Farbstoff ausgezogen und die Benzol-Petrolätherlösung chromatographiert. (Röhre 4 × 40 cm, Absorptionsmittel Calciumhydroxyd, Entwicklungsflüssigkeit Petroläther-Benzol-Gemisch 9:1).

Das Chromatogramm zeigte folgende Zonen:

|                        | Abs.-Max. in Petroläther |                 |
|------------------------|--------------------------|-----------------|
| a gelborange . . . . . | 455                      | 426 m $\mu$     |
| b rotorange . . . . .  | (488)                    | (456) m $\mu$   |
| c gelb . . . . .       | 467                      | 438 m $\mu$     |
| d hellgelb . . . . .   | 458                      | ca. 429 m $\mu$ |

Die Schichten b, c und d wurden noch nicht weiter untersucht, da sie in zu geringer Menge vorlagen.

Aus der Hauptschicht a haben wir durch Elution mit Methanol, Überführung des Farbstoffs in Benzol und Verdampfen des Lösungs-

mittels im Vakuum einen krystallisierten Rückstand erhalten. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus wenig Benzol, zu dem vorsichtig Petroläther gefügt wurde, erhielt man  $\beta$ -Apo-2-carotinal in gelben Blättchen mit Oberflächenglanz. Smp. 145°, Sinterbeginn 143°.

|                                              |     |             |
|----------------------------------------------|-----|-------------|
| Absorptionsmaxima in Schwefelkohlenstoff . . | 486 | 456 m $\mu$ |
| in Petroläther . . . . .                     | 453 | 423 m $\mu$ |
| in Äthanol . . . . .                         | 456 | 426 m $\mu$ |

$\beta$ -Apo-2-carotinal gibt mit Antimontrichlorid in Chloroform eine tiefblaue Farbreaktion. Die blaue Lösung zeigt im roten Teil des Spektrums Totalabsorption, ähnlich wie  $\beta$ -Apo-2-carotinal.

|                 |              |          |
|-----------------|--------------|----------|
| $C_{30}H_{42}O$ | Ber. C 86,04 | H 10,14% |
|                 | Gef. „ 85,90 | „ 10,05% |

*Oxydation von  $\alpha$ -Carotin mit Kaliumpermanganat.*

$\alpha$ -Apo-2-carotinal (tiefschmelzende Form).

2,95 g reines  $\alpha$ -Carotin wurden unter den früher für den oxydativen Abbau des  $\beta$ -Carotins beschriebenen Bedingungen<sup>1)</sup> oxydiert. Die Oxydation ging langsamer als beim  $\beta$ -Carotin vonstatten, so dass nach zweistündigem Schütteln noch viel unverbrauchtes Permanganat in dem Reaktionsgemisch vorhanden war. Die Aufarbeitung geschah gleich wie bei der Oxydation des  $\beta$ -Carotins. Die Reinigung und Trennung der Oxydationsprodukte führten wir chromatographisch an Calciumhydroxyd in einer grossen Röhre aus (6  $\times$  60 cm), wobei man mit Petroläther nachwusch. Das Chromatogramm sah ähnlich wie bei dem Oxydationsversuch mit  $\beta$ -Carotin aus. Aus der im oberen Teil der Röhre gelegenen orange gefärbten Hauptschicht erhielten wir durch Eluieren und Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum einen krystallisierten Rückstand, den wir mit wenig Petroläther wuschen und abnutschten. Rohausbeute 200 mg hellrote Krystalle, die aus Petroläther umkrystallisiert wurden. Man erhielt eine 1. Fraktion von 120 mg, bedeutend heller aussehend als  $\beta$ -Apo-2-carotinal und die höher schmelzende Form des  $\alpha$ -Apo-2-carotinals. Smp. 158°.

|                                          |                       |     |             |
|------------------------------------------|-----------------------|-----|-------------|
| Absorptionsmaxima in Schwefelkohlenstoff | 519                   | 484 | 454 m $\mu$ |
| in Petroläther . . . . .                 | 479                   | 450 | m $\mu$     |
| in Äthanol . . . . .                     | ganz unscharfe Banden |     |             |

|                 |              |         |
|-----------------|--------------|---------|
| $C_{30}H_{40}O$ | Ber. C 86,47 | H 9,68% |
|                 | Gef. „ 86,46 | „ 9,77% |

0,0054 g Substanz in 10,38 cm<sup>3</sup> Benzol. Schichtlänge 1 dm.

|                               |                                                 |
|-------------------------------|-------------------------------------------------|
| $\alpha_D = + 0,36^\circ$     | $[\alpha]_D = + 692^\circ (\pm 35^\circ)$       |
| $\alpha_{608} = + 0,32^\circ$ | $[\alpha]_{608} = + 615^\circ (\pm 30^\circ)$   |
| $\alpha_{626} = + 0,28^\circ$ | $[\alpha]_{626} = + 538,2^\circ (\pm 25^\circ)$ |
| $\alpha_{644} = + 0,24^\circ$ | $[\alpha]_{644} = + 461,3^\circ (\pm 25^\circ)$ |
| $\alpha_{662} = + 0,19^\circ$ | $[\alpha]_{662} = + 365,3^\circ (\pm 20^\circ)$ |

<sup>1)</sup> Helv. 20, 682, 1020 (1937).



$\alpha$ -Apo-2-carotinal-oxim (tiefschmelzende Form).

Die Mutterlauge der Umkrystallisation des Aldehydes wurde in alkoholischer Lösung mit Hydroxylamin in Äthanol versetzt und unter Stickstoff 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Das Rohprodukt haben wir mit Wasser gewaschen, abgenutscht und aus absolutem Methanol umkrystallisiert. Nach 24 Stunden krystallisierte das Oxim in der Kälte in roten Drusen von Blättchen. Smp. 178° (Sinterbeginn 172°).

|                                            |              |             |                                                        |
|--------------------------------------------|--------------|-------------|--------------------------------------------------------|
| Absorptionsmaxima in Schwefelkohlenstoff . | 499          | 469 m $\mu$ | 2. Bande im<br>Gitterspektrograph<br>schlecht sichtbar |
| in Petroläther . . . . .                   | 466          | 438 m $\mu$ |                                                        |
| in Äthanol . . . . .                       | 469          | 439 m $\mu$ |                                                        |
| C <sub>30</sub> H <sub>41</sub> NO         | Ber. C 83,45 | H 9,59%     |                                                        |
|                                            | Gef. „ 83,50 | „ 9,61%     |                                                        |

Aus der untersten, gelben Zone des Chromatogramms der Oxydationsprodukte wurde eine gut krystallisierte Substanz isoliert, die dem Ausgangsprodukt  $\alpha$ -Carotin sehr ähnlich sah. Nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther 40 mg., Smp. 180°.

|                                              |              |             |
|----------------------------------------------|--------------|-------------|
| Absorptionsmaxima in Schwefelkohlenstoff . . | 510          | 478 m $\mu$ |
| in Petroläther . . . . .                     | 476          | 444 m $\mu$ |
| in Äthanol . . . . .                         | 478          | 448 m $\mu$ |
| C <sub>40</sub> H <sub>56</sub>              | Ber. C 89,47 | H 10,53%    |
|                                              | Gef. „ 89,18 | „ 10,94%    |

Deminach liegt unverändertes, d. h. nicht der Oxydation anheimgefallenes  $\alpha$ -Carotin vor. Ein Versuch der Umlagerung von tief-schmelzendem in das hoch schmelzende  $\alpha$ -Apo-2-carotinal mittels Jod in Essigester verlief negativ. Es wurde wieder der tiefschmelzende Stoff unverändert zurückgewonnen.

$\alpha$ -Apo-2-carotinal (hochschmelzende Form).

Bei der Oxydation von  $\beta$ -Carotin mit Kaliumpermanganat entstehen eine Reihe von Produkten, deren chromatographische Trennung bereits beschrieben wurde<sup>1)</sup>. Von den sechs auftretenden Zonen des Chromatogramms der Oxydationsprodukte war die Aufarbeitung der Zonen III ( $\beta$ -Apo-2-carotinal), V ( $\beta$ -Apo-4-carotinal) und VI ( $\alpha$ -Carotin) beschrieben worden. Zone IV hatte nur in äusserst geringer Menge vorgelegen, die nicht zur Isolierung einer analysenreinen Substanz ausreichte.

In einem neuen Ansatz wurden 8,8 g nicht chromatographiertes Rohcarotin aus Rüben, wie früher beschrieben, oxydiert. Bei der chromatographischen Trennung der Oxydationsprodukte trat in einem Versuch Zone IV in erheblich grösserer Breite auf, während die anderen Oxydationsprodukte qualitativ und quantitativ die

<sup>1)</sup> Helv. 20, 682, 1020 (1937).

gleichen waren, wie bei den früher mit chromatographisch gereinigtem Carotin ausgeführten Versuchen.

Durch Elution von Zone IV und Eindampfen der Lösung im Vakuum erhielten wir einen krystallisierten Rückstand. Dieser wurde mit wenig Petroläther gewaschen und abgenutscht. Rohausbeute ca. 50 mg. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther erhielt man eine 1. Fraktion von 23 mg. Makroskopisch erkennbare, schöne Nadeln mit violetter Oberflächenglanz. Smp. 174°.

|                                              |                       |                              |
|----------------------------------------------|-----------------------|------------------------------|
| Absorptionsmaxima in Schwefelkohlenstoff . . | 519                   | 484 m $\mu$ (etwas unscharf) |
| in Petroläther . . . . .                     | 479                   | 451 m $\mu$ (sehr scharf)    |
| in Alkohol . . . . .                         | ganz unscharfe Banden |                              |
| $C_{30}H_{40}O$                              | Ber. C 86,47          | H 9,68%                      |
|                                              | Gef. „ 86,46          | „ 9,87%                      |

Auf Grund der Absorptionsmaxima, der Lage im Chromatogramm und der Analysendaten handelt es sich bei dieser Substanz anscheinend um ein Isomeres des tiefer schmelzenden  $\alpha$ -Apo-2-carotinals. Die Verbindung konnte aber nur ein einziges Mal erhalten werden.

#### $\alpha$ -Apo-2-carotinal-oxim (hochschmelzende Form).

Die Mutterlauge der Umkrystallisation von hochschmelzendem  $\alpha$ -Apo-2-carotinal (ca. 30 mg) wurde in absolut-alkoholischer Lösung mit freiem Hydroxylamin in Äthanol versetzt, unter Stickstoff 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, dann im Vakuum auf ein kleines Volumen eingengt und etwas Wasser zugesetzt. In der Kälte schied sich ein orange gefärbter Niederschlag ab, der abgenutscht, mit Wasser verrieben und nochmals abgenutscht wurde. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Methanol erhielten wir ca. 20 mg orange gefärbter Krystalle, die unter dem Mikroskop als schmale, zu Drusen vereinigte Prismen zu erkennen waren. Smp. 185°.

|                                            |              |             |                                                         |
|--------------------------------------------|--------------|-------------|---------------------------------------------------------|
| Absorptionsmaxima in Schwefelkohlenstoff . | 499          | 469 m $\mu$ | 2. Bande im<br>Gitterspektrograph<br>nicht gut zu sehen |
| in Petroläther . . . . .                   | 466          | 438 m $\mu$ |                                                         |
| in Äthanol . . . . .                       | 469          | 439 m $\mu$ |                                                         |
| $C_{30}H_{41}NO$                           | Ber. C 83,45 | H 9,59%     |                                                         |
|                                            | Gef. „ 83,76 | „ 9,90%     |                                                         |

#### Niedrigere Abbauprodukte des $\beta$ -Carotins bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Bei der Aufarbeitung der Oxydationsprodukte von 8,8 g  $\beta$ -Carotin aus Rüben waren im unteren, nicht gefärbten Teil des Calciumhydroxyd-Chromatogrammes, sowie in der durchgelaufenen, farblosen Flüssigkeit ölige, hellgelbe Bestandteile enthalten, die mit Antimontrichlorid in Chloroform Blaufärbung gaben. Rohausbeute 360 mg eines Jonon-ähnlich riechenden Öls. Das Öl wurde in 100 cm<sup>3</sup> absolutem Isopropylalkohol gelöst, trockener Stickstoff durchgeleitet

und die Lösung auf 100° erwärmt; sodann gaben wir ca. 5 g geschmolzenes Aluminium-isopropylat hinzu und erhitzen zwei Stunden auf 120°. Hierbei destillierten am oberen Ende des aufgesetzten, mit *Raschig*-Ringern gefüllten Aufsatzes einige cm<sup>3</sup> des Lösungsmittels ab. Nach Beendigung der Reduktion wurde die Lösung mit 10-proz. wässriger Kalilauge durchgeschüttelt, Petroläther zugegeben und durch Zusatz von Wasser das gelbe Öl in die Petrolätherschicht überführt. Die Petrolätherlösung haben wir in einer kleinen Röhre (4 × 40 cm) an Aluminiumoxyd adsorbiert und mit Petroläther nachgewaschen. Am oberen Ende der Säule blieb eine etwa 2 cm breite gelbe Zone haften, während sich darunter mehrere schmale Zonen befanden. Die Hauptzone wurde eluiert und ergab nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum ca. 50 mg eines gelben Öles. Dieses zeigte mit Antimontrichlorid in Chloroform ziemlich beständige Blaufärbung mit folgenden Maxima:

593 m $\mu$  (verschiebt sich allmählich bis 596 m $\mu$ )

492 m $\mu$  (nur in konz. Antimontrichloridlösung zu beobachten).

Beim Trocknen der Substanz im Hochvakuum bei 90° sublimierten aus dieser farblose Krystalle (Smp. 42°), die einen intensiven mentholartigen Geruch haben. Letztere gaben mit Antimontrichlorid eine beständige Rotfärbung mit Maxima: 555 496 m $\mu$ .

Das Ultraviolettpektrum des reduzierten Öles zeigt ein sehr flaches Absorptionsmaximum zwischen 310 und 350 m $\mu$ . Das Produkt ist zweifellos noch nicht einheitlich.

Bei einem zweiten Ansatz von 5 g  $\beta$ -Carotin waren die in der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstandenen Oxydationsprodukte wie üblich durch Calciumhydroxyd-Chromatogramm getrennt worden. Der untere, nicht gefärbte Teil der Säule ergab nach der Elution ein gelbes Öl. Dieses wurde in Petrolätherlösung nochmals an Fasertonerde adsorbiert, wobei folgende Schichten auftraten:

| Max. der Blaufärbung<br>mit SbCl <sub>3</sub> -CHCl <sub>3</sub> |             |
|------------------------------------------------------------------|-------------|
| a gelb . . . . .                                                 | 602 m $\mu$ |
| b hellgelb . . . . .                                             | 609 m $\mu$ |
| c farblos . . . . .                                              | —           |
| d gelb . . . . .                                                 | 593 m $\mu$ |

Fraktion b wurde mit Isopropylat reduziert. Nach der üblichen Aufarbeitung zeigte das Öl mit Antimontrichlorid in Chloroform eine ziemlich beständige Blaufärbung mit Maximum bei 600 m $\mu$  (2. Bande bei 550 m $\mu$  nur in sehr konzentrierter Lösung zu sehen).

Bei der oben erwähnten Adsorption der Oxydationsprodukte war ein Teil des zum Nachwaschen verwendeten Petroläthers durch die Röhre hindurchgelaufen. Nach dem Eindampfen im Vakuum hinterblieb ein hellgelbes Öl, das in Petrolätherlösung an Fasertonerde adsorbiert wurde, wobei ein wenig gelbe, oben haftende Zone

abgetrennt wurde. Der fast farblose Hauptteil der Röhre hinterliess nach dem Eluieren ein hellgelbes Öl mit einem Maximum der recht unbeständigen Blaufärbung mit Antimontrichlorid bei  $594\text{ m}\mu$ . Dieses Öl wurde mit Aluminium-isopropylat reduziert und zeigte nun eine ziemlich unbeständige Blaufärbung mit folgenden Maxima: zuerst bei  $600\text{ m}\mu$ ; dann verschwindet diese Bande, und es erscheint eine beständige Bande bei  $550\text{ m}\mu$ , darunter eine 2. Bande bei  $492\text{ m}\mu$ , die nur in sehr konzentrierter Lösung zu sehen ist. (Die Lösung sah jetzt rötlich aus.)

#### $\alpha$ -Apo-2-carotinol.

50 mg  $\alpha$ -Apo-2-carotinal wurden unter den für die Reduktion des  $\beta$ -Apo-2-carotinals angegebenen Versuchsbedingungen in  $25\text{ cm}^3$  absolutem Isopropylalkohol mit ca. 2 g Aluminium-isopropylat reduziert. Nach wenigen Minuten schlug die Farbe des Reaktionsgemisches von rot nach orange um. Nach Erhitzen während einer halben Stunde wurde mit wässriger, 10-proz. Kalilauge durchgeschüttelt, der Farbstoff durch Zugabe von Äther und Benzol abgetrennt, die Lösung gewaschen, getrocknet und im Vakuum zur Trockne gedampft. Der krystalline Rückstand wurde in wenig Benzol gelöst und vorsichtig Petroläther zugefügt. In der Kälte schieden sich gelborange gefärbte, kugelig geformte Krystalldrusen ab. Rohausbeute 30 mg, nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther 22 mg analysenreiner Substanz. Smp.  $157^\circ$  (Sinterbeginn  $150^\circ$ ).

$\alpha$ -Apo-2-carotinol zeigt folgende Absorptionsmaxima:

|                                  |     |                   |
|----------------------------------|-----|-------------------|
| in Schwefelkohlenstoff . . . . . | 478 | 448 $\text{m}\mu$ |
| in Petroläther . . . . .         | 446 | 420 $\text{m}\mu$ |
| in Äthylalkohol . . . . .        | 448 | 423 $\text{m}\mu$ |

Mit Antimontrichlorid in Chloroform zeigt die Verbindung eine ziemlich beständige Blaufärbung mit einem Maximum bei  $562\text{ m}\mu$ ; dieses Maximum ist nur in stark konzentrierter Lösung zu beobachten, nach kurzer Zeit verschwindet die Bande, und es bleibt nur noch Totalabsorption im roten Teil des Spektrums vorhanden.

|                                      |              |          |
|--------------------------------------|--------------|----------|
| $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}$ | Ber. C 86,04 | H 10,14% |
|                                      | Gef. „ 85,60 | „ 10,13% |

Zürich, Chemisches Institut der Universität.