

Pflanzenfarbstoffe XXXIII. Zur Konstitution der Xanthophylle

von Ragnar Nilsson und P. Karrer.

(3. VI. 31.)

In der letzten Mitteilung von *P. Karrer, Helfenstein, Wehrli, Pieper* und *Morf* über pflanzliches Xanthophyll¹⁾ ist bereits ausgeführt worden, dass die Unterschiede verschiedener Xanthophylle in Schmelzpunkt und optischer Drehung sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen sind, dass, ähnlich wie bei den Carotinen, Xanthophyllisomere existieren, deren unterscheidende Merkmale in der verschiedenen Anordnung der Doppelbindungen innerhalb der Molekel liegen, indem sie sich entweder von der α - oder der β -Carotinform (Formel I und II²⁾) ableiten.

Wenn diese Annahme zutrifft, so wird die optische Aktivität des Pflanzen-Xanthophylls nicht nur durch die asymmetrischen Kohlenstoffatome, welche die Hydroxylgruppen tragen, bedingt sein, sondern es muss in den α -Xanthophyllformen noch ein drittes Asymmetriezentrum liegen, nämlich dasselbe asymmetrische C-Atom, welches die Drehung der α -Carotinform bedingt. Wir haben nun festgestellt, dass der Kohlenwasserstoff, welcher einem Brennessel-Xanthophyll vom Smp. 188° und einer spezifischen Drehung von $[\alpha]_D = +120\text{--}130^{\circ}$ (CHCl_3) zu Grunde liegt, tatsächlich optisch aktiv ist.

Zu diesem Zweck haben wir das Xanthophyllpräparat hydriert, im Perhydro-xanthophyll die Hydroxylgruppen gegen Brom ersetzt und im Bromderivat die Bromatome reaktiv entfernt. Es entstand ein Kohlenwasserstoff $\text{C}_{40}\text{H}_{78}$, dessen spezifische Drehung in Äther $[\alpha]_D = +0,5^{\circ}$ betrug.

Dieser Drehwert liegt im selben Sinn und ist von der gleichen Grössenordnung wie derjenige von Perhydro-carotinpräparaten.

*James H. C. Smith*³⁾ fand an einem katalytisch hydrierten Carotin (wohl Perhydro-carotin, der Autor gibt allerdings die Formel $\text{C}_{40}\text{H}_{76}$ statt $\text{C}_{40}\text{H}_{78}$), die spezifische Drehung $[\alpha]_D = +0,33^{\circ}$. Wir selbst bestimmten an einem Perhydro-carotinpräparat, welches aus Rohcarotin mit einer Drehung von ca. $+40^{\circ}$ bereitet worden war, $[\alpha]_D = +0,25^{\circ}$. Der hydrierte Kohlenwasserstoff aus Brennessel-Xanthophyll vom Smp. 188° ist also sogar noch etwas stärker optisch aktiv, so dass solche Brennessel-Xanthophylle erhebliche Mengen α -Xanthophyll (II) enthalten müssen.

¹⁾ Helv. **14**, 619 (1931).

²⁾ Helv. **14**, 617, 833 (1931).

³⁾ J. Biol. Chem. **90**, 597 (1931).

Diese Mischung bromierter Kohlenwasserstoffe besass schwache Rechtsdrehung.

$$\begin{aligned} \text{Gef. C} &= 80,75\% & \text{H} &= 8,84\% & \text{Br} &= 9,23\% \\ \alpha &= +0,18 & l &= 1,0 & c &= 0,2 & [\alpha]_D &= +0,9^\circ \text{ (in Äther)} \end{aligned}$$

Die Herausspaltung des Broms aus dem Bromid geschah durch Kochen desselben in 60-proz. Eisessig, dem etwas Äther zugesetzt worden war, mit verkupferten Zinkspänen. Für 2 g Bromid verwendeten wir 25 g Kupferzink; die Reaktion dauerte 12 Stunden. Hierauf wurde der gebildete Kohlenwasserstoff ausgeäthert, der Ätherextrakt mit Wasser und Bicarbonat gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Zwecks Reduktion der durch die Bromwasserstoffabspaltung im Kohlenwasserstoff erzeugten Doppelbindung unterwarfen wir den Kohlenwasserstoff der Hydrierung mit Platin und Wasserstoff und destillierten ihn hierauf im Hochvakuum. Der gesättigte Kohlenwasserstoff ist ein klares, farbloses Öl. Sdp. _{0,16} 244—250°. Er besitzt schwache optische Aktivität.

$$\begin{aligned} \alpha_D &= +0,09^\circ & l &= 1,0 & [\alpha]_D &= +0,51^\circ \text{ (in Äther)} \\ \text{C}_{40}\text{H}_{78} & \text{Ber. C } 85,93 & \text{H } 14,07\% \\ & \text{Gef. „ } 86,20 & \text{„ } 14,69\% \end{aligned}$$

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Pflanzenfarbstoffe XXXIV. Dihydro-lycopin

von P. Karrer und R. Morf.

(3. VI. 31.)

Durch Reduktion von Lycopin mit Aluminiumamalgam gelingt es, ein Dihydroderivat herzustellen, das aus Petroläther bei niederer Temperatur in mikroskopischen, zu Drusen vereinigten Nadelchen krystallisiert. Das Krystallpulver des Dihydro-lycopins besitzt ziegelrote Farbe; die Lösung in Petroläther erscheint hellgelb, diejenige in Schwefelkohlenstoff etwas dunkler. Die zweimal aus Petroläther umkrystallisierte Verbindung erweicht oberhalb 60° und schmilzt gegen 70° völlig zusammen. Sie wird von Petroläther, Benzol, Äther und Schwefelkohlenstoff leicht, von Alkohol nur sehr wenig gelöst.

Die Absorptionsbanden des Dihydro-lycopins sind, verglichen mit denjenigen des Lycopins, in Schwefelkohlenstoff nach dem kurzwelligen Ende des Spektrums verschoben, in Petroläther liegen sie fast gleich.

Lycopin in CS ₂ :	554—540, 514—500
Dihydro-lycopin in CS ₂ :	506—495, 457—446 m μ