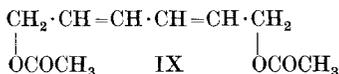
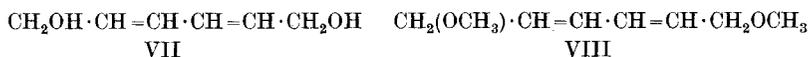


tern vorgeschlagene Konstitutionsformel des 1,2,5,6-Tetrabromhexens-3 zu.



In wieweit die aus dem Monobromierungsprodukt des Diallyls erhaltenen Umsetzungsprodukte¹⁾ neu zu bezeichnen sind, soll noch abgeklärt werden.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

214. Trollixanthin und Trollichrom

von P. Karrer und E. Krause-Voith.

(27. VIII. 47.)

Letztes Jahr²⁾ gelang es, in den gelben Blüten der Trollblume (*Trollius europaeus*) ein neues Carotinoid aufzufinden, dem der Name Trollixanthin gegeben wurde. Es handelt sich um ein neues Carotinoid-epoxyd, welches durch chlorwasserstoffhaltiges Chloroform in ein furanoides Oxyd, das Trollichrom, umgelagert wird.

Mangel an Material hatte uns s. Z. verhindert, die neuen Pigmente vollkommen rein herzustellen, so dass wir die Frage nach ihren Bruttoformeln noch offen lassen mussten. Die Untersuchung wurde nach Beschaffung neuer Trollblumen (12 kg Trockenmaterial) im vergangenen Frühjahr wieder aufgenommen und führte nunmehr zu den analysenreinen Verbindungen.

Bei der Aufarbeitung des Blütenmehls hielten wir uns im wesentlichen an die früher gegebene Vorschrift²⁾. Da die Umwandlung des Trollixanthins in Trollichrom unter der Einwirkung von Spuren von Säuren besonders leicht erfolgt, ist es notwendig, in einer Atmosphäre zu arbeiten, die keine Dämpfe von Mineralsäuren enthält. Einer unserer Ansätze lieferte infolge Nichtbeachtung dieser Tatsache bei der chromatographischen Trennung nicht Trollixanthin, sondern das durch Umlagerung aus ihm gebildete furanoide Oxyd Trollichrom.

Das aus der obersten Zone des Chromatogramms³⁾ (Adsorptionsmittel Zinkcarbonat) gewonnene Trollixanthin wurde wiederholt aus einer Mischung von Benzol und Methanol

¹⁾ Helv. **30**, 863 (1947).

²⁾ P. Karrer und E. Jucker, Helv. **29**, 1539 (1946).

³⁾ Vgl. die genaue Beschreibung Helv. **29**, 1540 (1946).

umkrystallisiert und schmolz schliesslich im evakuierten Röhrchen bei 199^o. (wesentlich höher als das früher gewonnene, noch unreine Präparat). Es bildet hellgelbe, zu Drusen vereinigte Blättchen.

Absorptionsmaxima in Schwefelkohlenstoff: 501, 472 m μ

$C_{40}H_{56}O_4$	Ber. C 79,93	H 9,40%
	Gef. „ 80,04	„ 9,42%

Die Verbindung enthält somit 4 Sauerstoffatome, von denen eines ein Oxido-Sauerstoffatom ist, während die übrigen 3 Hydroxylgruppen angehören. Das Absorptionsspektrum stimmt mit jenem des Xanthophyll-epoxydes überein; das furanoide Umlagerungsprodukt des Trollixanthins, das Trollichrom, zeigt andererseits Absorptionsbanden, die dieselbe Lage wie jene des Flavoxanthins (furanoides Umlagerungsprodukt des Xanthophyll-epoxydes) besitzen. Diese Beobachtungen machen es wahrscheinlich, dass im Trollixanthin ein Derivat des Xanthophyll-epoxydes vorliegt, welches eine Hydroxylgruppe mehr als Xanthophyll-epoxyd¹⁾ enthält. Über die Stellung dieser zusätzlichen OH-Gruppe kann jedoch vorläufig nichts gesagt werden.

Trollixanthin wurde mit chlorwasserstoffhaltigem Chloroform wie üblich in das furanoide Oxyd, das Trollichrom, umgelagert. Damit nicht unerwünschte weitere Veränderungen des Farbstoffes eintreten, ist es notwendig, die Umlagerung mit einer Chloroform-Chlorwasserstofflösung vorzunehmen, die äusserst geringe Mengen (Spuren) von HCl enthält. Hierauf wurde das entstandene Farbstoffgemisch in einer ZnCO₃-Säule chromatographisch getrennt²⁾ und aus der obersten Schicht Trollichrom isoliert. Die Verbindung wurde zuerst aus einer Mischung von Benzol und Methanol, schliesslich noch zweimal aus Methanol allein umkrystallisiert. Smp. 206^o (im evakuierten Röhrchen).

Absorptionsmaxima in Schwefelkohlenstoff: 480, 454 m μ

$C_{40}H_{56}O_4$	Ber. C 79,93	H 9,40%
	Gef. „ 79,62	„ 9,42%

Aus dem verarbeiteten Blütenmehl haben wir ca. 120 mg krystallisiertes, reines Trollixanthin und daneben (durch Umlagerung von Trollixanthin erhalten) ca. 250 mg reines Trollichrom gewinnen können.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Konstitutionsformel des Xanthophyll-epoxydes siehe *Helv.* **28**, 300 (1945).

²⁾ Vgl. *Helv.* **29**, 1542 (1946).