

58. Überführung von Rhodoxanthin in Zeaxanthin

von P. Karrer und U. Solmssen.

(18. III. 35.)

Für das von *Tswett*¹⁾ sowie *Monteverde*²⁾ entdeckte Rhodoxanthin, das sich besonders reichlich in den Arillen der Eibenfrüchte findet, haben *R. Kuhn* und *Brockmann*³⁾ die nachstehende Konstitutionsformel I begründet. Ferner ist es den genannten Forschern gelungen, durch vorsichtige Reduktion das Pigment in sein Dihydroderivat, das Dihydro-rhodoxanthin II überzuführen.

Die letztere Verbindung konnten wir nunmehr mittelst Aluminium-isopropylat zum Zeaxanthin III reduzieren. Nach der Reinigung durch das Chromatogramm schmolz das erhaltene Zeaxanthin bei 205° (unkorr.) und ergab mit Zeaxanthin aus *Physalis*-Kelchen keine Schmelzpunktsdepression. Es krystallisierte aus Alkohol in den charakteristischen Prismen- und Balken-artigen, zu Drusen verwachsenen Krystallen (vgl. Abbild.). Zur weiteren Identifizie-



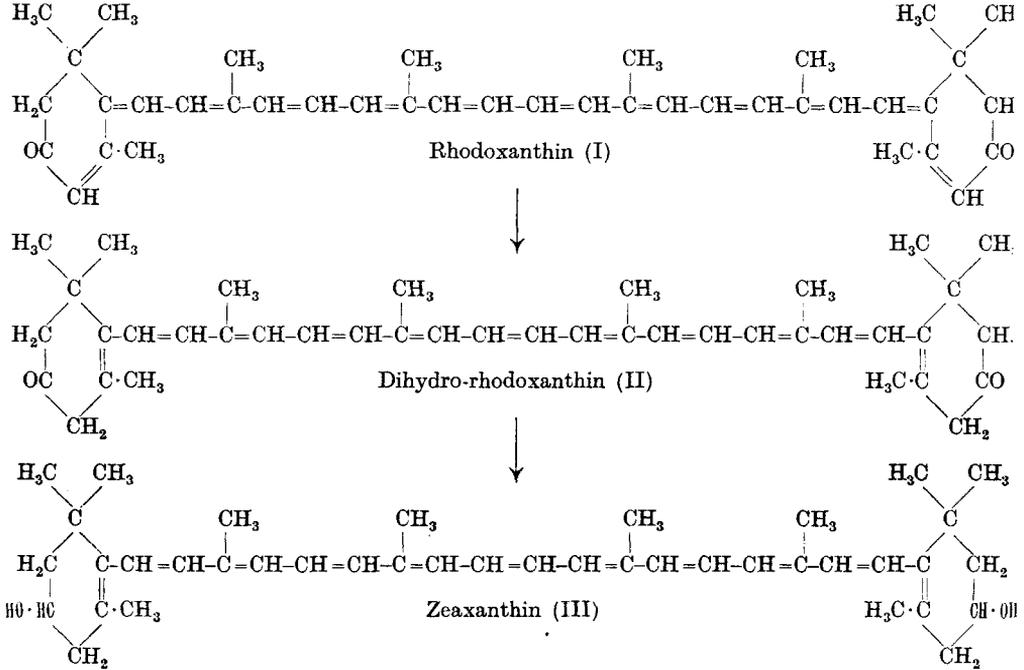
Fig. 1.
Zeaxanthin aus Rhodoxanthin.

¹⁾ C. r. **152**, 788 (1911).

²⁾ Bull. Acad. Sci. Pétersbourg [VI] **6**, 609 (1912), ebenda [VI] **7**, 1105 (1913).

³⁾ B. **66**, 407 (1933).

zung stellten wir daraus das Diacetat her. Dieses wird aus Petrol-
äther bei langsamer Krystallisation in derben Krystallen vom
Smp. 154—155° erhalten; ein Vergleichspräparat aus Physalis-
Zeaxanthin schmolz gleich hoch.



Die Überführung des Rhodoxanthins in Zeaxanthin, die zu-
gleich als eine Bestätigung der aufgestellten Formeln für die beiden
Pigmente angesehen werden kann, ist die erste künstliche Um-
wandlung eines natürlichen Carotinoids mit 40 C-Atomen in ein
anderes natürliches Carotinoid von gleicher Kohlenstoffzahl. In der
Natur dürften derartige Übergänge häufig vorkommen.

Wir werden versuchen, andere Carotinoide von Ketoncharakter
in analoger Weise zu reduzieren. Insbesondere denken wir an Astacin,
das sich vielleicht in ein Tetra-hydroxyderivat des Carotins wird
überführen lassen, sowie an β -Carotinon und β - und α -Semicarotinon,
die möglicherweise Reduktionsprodukte ergeben werden, die mit
Capsorubin und Capsanthin, für welche *L. Zechmeister* und *v. Chol-
nokky*¹⁾ kürzlich Formelbilder vorgeschlagen haben, isomer sein
könnten.

Experimentelles.

Das Rhodoxanthin hat Herr Dr. *Fröwis* im hiesigen Institut
aus den Samenhüllen von *Taxus baccata* nach der von *R. Kuhn*

¹⁾ A. 516, 30 (1925).

und *Brockmann* gegebenen Vorschrift (l. c.) dargestellt. Die Ausbeute an reinem Pigment liess sich dabei etwas verbessern. Aus 45 kg Material wurden 450 mg umkrystallisiertes, reines Rhodoxanthin erhalten.

Wir lösten 65 mg Dihydro-rhodoxanthin in 15 cm³ Benzol und verdünnten mit 20 cm³ absolutem Isopropylalkohol. Dazu gab man 2 g Aluminium-isopropylat, die sich klar lösten. Hierauf wurde das Gemisch 24 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei auf dem 100 cm³ Rundkolben, in dem sich das Reaktionsgemisch befand, eine hohe Fraktioniersäule mit Drahtspirale aufgesetzt war. Die Temperatur stieg am oberen Ende der Fraktioniersäule, von wo ein absteigender Kühler ausging, nicht höher als 40°. Dort destillierten während des ganzen Reduktionsversuches nur einige cm³ Benzol ab. Durch die Apparatur leiteten wir einen sorgfältig getrockneten Stickstoffstrom. Nach 24 Stunden wurde das überschüssige Aluminium-isopropylat durch Erwärmen mit 20 cm³ 10-proz. Kalilauge zersetzt, der Farbstoff in Äther übergeführt, die Ätherlösung gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum verdunstet.

Den Rückstand nahmen wir in Benzol auf und zerlegten das Gemisch der vorhandenen Farbstoffe im Ca(OH)₂-Chromatogramm. Dabei wurden die folgenden Zonen beobachtet:

I (oberste) Zone, gelb-orange	Absorpt.-spektr. in CS ₂ : 510, 480 m μ
II „ „ gelb	510, 480 m μ
III „ „ nicht einheitlich gelb	
IV (unterste) „ „ gelborange	515, 485 m μ

Die Hauptmenge des Farbstoffes befand sich in Zone IV, die wir mit Benzol-Methanol-Mischung eluierten. Hierauf wurde das Methanol mit Wasser ausgewaschen und die Benzollösung im Vakuum zur Trockne verdampft. Der gelbrote Rückstand krystallisierte aus Methanol in den für Zeaxanthin charakteristischen Balken und Prismen. Smp. 204—205° (unkorr.). Mischschmelzpunkt mit Zeaxanthin aus *Physalis* 205° (unkorr.). Absorptionsmaximum in CS₂: 518, 483 m μ . Ausbeute 8 mg.

Darstellung des Acetats. 8 mg des durch Dihydro-rhodoxanthin-Reduktion gewonnenen Zeaxanthins wurden in 0,5 cm³ trockenem Pyridin gelöst, 0,1 g Essigsäure-anhydrid zugesetzt und die Flüssigkeit etwas erwärmt. Sie blieb dann ca. 1 Stunde stehen, wurde sodann mit Äther verdünnt und zur Entfernung von Essigsäure und Pyridin mit Natriumbicarbonat und Wasser gewaschen. Hierauf dampfte man die ätherische Lösung ein und nahm den Rückstand in Petroläther auf. Bei der Verteilungsprobe zwischen Methanol-Petroläther ging das Pigment vollständig in die Petrolätherschicht. Diese wurde auf 2 cm³ eingeengt, woraus sich nach einiger Zeit derbe Krystalle des Diacetats vom Smp. 154° abschieden.

In gleicher Weise aus Physalis-Zeaxanthin hergestelltes Zeaxanthin-diacetat schmolz bei 154—155° und ergab folgende Analysenwerte:

4,360 mg Subst.	gaben	12,940 mg CO ₂	und	3,765 mg H ₂ O
C ₄₄ H ₆₀ O ₄	Ber.	C 80,92	H	9,27%
	Gef. „	80,94	„	9,66%

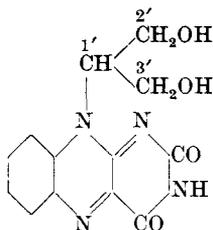
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

59. Ein weiterer Beitrag zum Lichtabbau der Flavine

von P. Karrer und Hans F. Meerwein.

(18. III. 35.)

Zwecks weiterer Untersuchung der strukturellen Voraussetzungen¹⁾, welche für den Lichtabbau der Flavine bestehen, schien es uns zweckmässig, auch Flavine mit verzweigter Seitenkette darzustellen. Als erste Verbindung dieser Art beschreiben wir hier das 9-[2',3'-Dioxy-1'-isopropyl]-iso-alloxazin



Zur Synthese der Verbindung gingen wir von o-Nitrochlorbenzol und 1,3-Dioxy-2-aminopropan aus, kondensierten diese zum N-[1,3-Dioxy-2-isopropyl]-o-nitranilin, reduzierten zum N-[1,3-Dioxy-2-isopropyl]-o-phenyldiamin und kondensierten letzteres in salzsaurer Lösung mit Alloxan zum genannten Flavinfarbstoff. Die Ausbeute an Flavine ist in diesem Fall recht gering, was offenbar mit der grossen Zersetzlichkeit der Substanz zusammenhängt.

Das 9-[2',3'-Dioxy-1'-isopropyl]-iso-alloxazin krystallisiert aus Wasser in orangefelben Nadelchen, die sich bei 261—263° zersetzen. Es lässt sich aus wässriger Lösung durch Chloroform nicht ausschütteln.

In neutraler, wässriger oder verdünnt methylalkoholischer Lösung wird die Verbindung durch Licht sehr schnell abgebaut, wobei etwas Alloxazin entsteht. Die Lumichromspaltung tritt somit in normaler Weise ein, was nach früheren Beobachtungen¹⁾ zu

¹⁾ Vgl. dazu die Abhandlung von Karrer, Köbner, Salomon und Zehender, Helv. 18, 266 (1935).