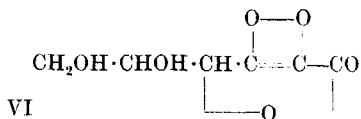


eine Analogie, die wir schon in unserer ersten Mitteilung über Ascorbinsäure¹⁾ in Erwägung gezogen haben. Was die Formulierung der Dehydro-ascorbinsäure (und ähnlicher Verbindungen, z. B. Alloxan usw.) anbelangt, so wäre neben der Ketonformulierung vielleicht noch superoxydische Struktur im Sinn der Formel VI diskutierbar.



Dies nicht allein wegen der oxydierenden Wirkungen solcher Verbindungen; es ist auch bemerkenswert, dass die Dehydro-ascorbinsäure eine farblose Substanz darstellt. Schliesslich besteht die Möglichkeit, dass in der Dehydro-ascorbinsäure zwischen einer der noch vorhandenen Hydroxylgruppen und einer Carbonylgruppe Cyclohalbacetalbildung erfolgt, oder ein solches Cyclohalbacetal mit der Dicarbonylverbindung im tautomeren Gleichgewicht steht.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Pflanzenfarbstoffe LIV. Methylierungsprodukte des Zeaxanthins

von P. Karrer und Torizo Takahashi.

(1. IX. 33.)

Bei der Methylierung des Xanthophylls hat der eine von uns mit *Br. Jirgensons*²⁾ eine Substanz von der Zusammensetzung des Xanthophyll-monomethyläthers erhalten, deren Einheitlichkeit allerdings nicht bewiesen ist. Bei der Weitermethylierung dieses Monomethyläthers gelang es nicht, einen gut krystallisierten Dimethyläther zu fassen; die Weitermethylierung verlief recht unvollständig.

Zeaxanthin setzt der Methylierung etwas geringeren Widerstand entgegen. Es ist uns gelungen, durch Anwendung derselben Methylierungsmethode, die bei der Methylierung des Xanthophylls Anwendung fand, den Monomethyläther und den Dimethyläther des Zeaxanthins in krystallisiertem Zustande zu fassen. Die Ausbeuten sind allerdings auch hier recht gering.

Im Absorptionsspektrum unterscheiden sich die beiden Methylierungsprodukte des Zeaxanthins von letzterem kaum; dagegen bestehen beträchtliche Unterschiede in der Löslichkeit und in der Verteilung zwischen Petroläther-Methanol. Zeaxanthin-dimethyläther löst sich in Methanol und in Äthylalkohol sehr schwer, in Benzin

¹⁾ Vierteljahrsschr. Zürcher Naturf. Ges. **78**, 13 (1933.)

²⁾ Helv. **13**, 1102 (1930).

bedeutend leichter; dementsprechend wird er bei der Verteilung zwischen Petroläther-Methanol fast vollständig von der Petrolätherschicht aufgenommen.

Der Monomethyläther stellt sich — wie zu erwarten — in bezug auf Löslichkeit und Verteilungsquotienten in Petroläther-Methanol zwischen Zeaxanthin und dessen Dimethylderivat.

Experimentelles.

Wir haben 0,7 g Zeaxanthin in 90 cm³ trockenem, siedendem Toluol gelöst und dazu eine heisse Lösung von Kalium-tertiär-amyalkoholat, dargestellt aus 0,35 g Kalium und 5 g tertiär-Amylalkohol und Toluol, hinzugefügt. Dabei bildete sich infolge doppelten Umsatzes das Kaliumalkoholat des Zeaxanthins. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches setzten wir 14 g Methyljodid hinzu und erwärmten die Flüssigkeit $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad auf ca. 50°. Hierauf wurden Toluol und überschüssiges Methyljodid im Vakuum abdestilliert, der zurückgebliebene Rückstand mit absolutem Äther extrahiert und die ätherische Lösung nach der Filtration zur Trockne verdampft. Den dabei erhaltenen Rückstand kochten wir zuerst mit 90 cm³ Methylalkohol auf, wobei er sich grossenteils löste; eine kleinere Menge blieb ungelöst, die hierauf dreimal mit je 30 cm³ siedendem Methylalkohol ausgezogen wurde. Die vier Extrakte blieben bei Zimmertemperatur stehen.

Aus dem 1. Extrakt schieden sich nadelförmige Krystalle ab (0,25 g), die bei 150—153° schmolzen und nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Methanol den Schmelzpunkt von 153° beibehielten. Nach der Methoxylbestimmung handelt es sich um Zeaxanthin-monomethyläther.

5,070 mg Subst. gaben 2,255 mg AgJ (Methoxylbestimmung)

$C_{40}H_{55}O(OCH_3)$	Ber. CH_3O	5,33%
	Gef. „	5,88%

Nach der 2. Krystallisation:

5,470 mg Subst. gaben 2,100 mg AgJ

	Ber. CH_3O	5,33%
	Gef. „	5,07%

Aus dem 2. Auszug schieden sich Krystalle ab, die unscharf zwischen 165—170° schmolzen und jedenfalls eine Mischung von Mono- und Dimethyläther darstellten.

Die Krystallisationen des 3. und 4. Auszuges waren ihrer Menge nach gering. Sie schmolzen bei 175 bzw. 176° und behielten nach nochmaligem Umkrystallisieren aus siedendem Methanol den Schmelzpunkt von 176° bei. Es handelte sich hier um den Dimethyläther des Zeaxanthins.

2,915 mg Subst. gaben 2,170 mg AgJ

$C_{40}H_{51}O(CH_3)_2$	Ber. CH_3O	10,40%
	Gef. „	9,84%

Absorptionsspektren:

in CS₂ 517 483 m μ ; in CHCl₃ 493 463 m μ

Zur Gewinnung etwas grösserer Mengen von Zeaxanthin-dimethyläther haben wir Zeaxanthin-monomethyläther nachmethyliert, wobei wir dieselbe Methode wie bei der Methylierung des Zeaxanthins selbst anwandten. Das rohe Methylierungsprodukt wurde hierauf in einer Mischung von Methylalkohol und Petroläther aufgenommen, das Gemisch durch Zusatz einiger Tropfen Wasser entmischt und die Petrolätherschicht, welche die Hauptmenge des Farbstoffs aufgenommen hatte, vom Methylalkohol abgetrennt. Nach dem Einengen der Petrolätherlösung auf ein kleines Volumen krystallisierte Zeaxanthin-dimethyläther in Form von glänzenden, dunkelroten Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 176° lag. Die Löslichkeitsverhältnisse und das Absorptionsspektrum stimmten mit dem vorbeschriebenen Präparat von Zeaxanthin-dimethyläther überein.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Untersuchungen über die chemische Natur von Hypochlorit-Oxycellulosen

von Robert Haller und Fritz Lorenz ¹⁾.

(12. IX. 33.)

Hauser und *Herzfeld*²⁾ konnten Hydrocellulose durch Extraktion mit heissem Wasser zerlegen, und zwar in einen nicht reduzierenden Anteil, anscheinend chemisch intakte Cellulose, und einen reduzierenden, löslichen Anteil, Abbauprodukte von höherer und niedriger Molekulargrösse. Es erschien uns von grundsätzlichem Interesse, ähnliche Versuche auch mit oxydierter Cellulose auszuführen, einerseits um zu prüfen, ob das für Hydrocellulose gefundene adsorptive Verhältnis zwischen Cellulose und Abbauprodukten auch bei Oxycellulose besteht; andererseits hofften wir, aus dem Studium der evtl. durch Extraktion abgetrennten Spaltprodukte Schlüsse auf den Verlauf des oxydativen Celluloseabbaus ziehen zu können.

Gegen die *Hauser-Herzfeld*'sche Methode, die chemische Reinheit der extrahierten Präparate nach der Höhe ihrer Kupferzahl zu beurteilen, ist prinzipiell einzuwenden, dass der negative Ausfall einer Reduktionsprobe noch wenig über die chemische Identität eines Materials mit chemisch unveränderter Cellulose aussagt; trotzdem haben auch wir uns entschlossen, den Extraktionseffekt an Hand der Kupferzahl zu verfolgen. Wir gingen hierbei in der Haupt-

¹⁾ Diss., Basel 1932.

²⁾ Ch. Z. **39**, 689 (1915).