

und verdünnter Natronlauge mehrmals gut gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und schliesslich den Äther abgedampft. Die zurückgebliebene, dunkelbraune, ölige Flüssigkeit zeigt starke Fluoreszenz. Im Hochvakuum destilliert sie unter 0,5 mm Druck scharf bei 135°. Das Destillat ist fast farblos. Ausbeute 3,3 g.

Um den so erhaltenen Kohlenwasserstoff von etwaigen Beimengungen vollständig zu reinigen, wurde er in Pentan aufgenommen und mit konz. Schwefelsäure, dann mit Wasser und schliesslich mit konz. Kalilauge in einem Scheidetrichter ausgeschüttelt. Sämtliche Verunreinigungen, ca. ½ g, werden durch die Schwefelsäure entfernt.

Der so gereinigte Kohlenwasserstoff siedet scharf bei 135° (½ mm Druck) und destilliert ohne Vorlauf vollständig farblos über. Ausbeute 2,74 g.

0,010015 g Subst. gaben 0,031260 g CO₂ und 0,013275 g H₂O

C ₁₉ H ₄₀	Ber. C 84,97	H 15,03 %
	Gef. „ 85,13	„ 14,83 %

$n_D^{19,8} = 1,44937$	$d_4^{19,8} = 0,8027$
------------------------	-----------------------

Ber. Mol.-Refr. 89,94	Gef. Mol.-Refr. 89,72.
-----------------------	------------------------

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Pflanzenfarbstoffe XXII. Ester des Xanthophylls

von P. Karrer und Seiichi Ishikawa.

(23. V. 30.)

Nachdem P. Karrer, H. Wehrli und A. Helfenstein¹⁾ hatten, dass die sauerstoffhaltigen Carotinoide Xanthophyll, Zeaxanthin, Lutein und Fucoxanthin nicht ätherartig gebundene Sauerstoffatome, sondern Hydroxylgruppen enthalten, wurden selbstverständlich Veresterungsversuche an diesen Verbindungen begonnen, die ohne Schwierigkeiten zum Ziel führten; diese Arbeiten reichen auf den Anfang dieses Jahres zurück.

Kürzlich²⁾ haben nun R. Kuhn, A. Winterstein und W. Kaufmann die interessante Tatsache mitgeteilt, dass das Physalien, welches R. Kuhn und W. Wiegand³⁾ noch für eine vom Isopren C₅H₈ durch Kondensation ohne Dehydrierung sich ableitende Verbindung C₆₀H₉₆O₄ hielten, in Wirklichkeit der Di-palmitinsäure-ester des Zeaxanthins C₇₂H₁₁₆O₄ ist.

¹⁾ Helv. 13, 87, 268 (1930).

²⁾ Naturwissenschaften 1930, 418.

³⁾ Helv. 12, 499 (1929).

Zu gleicher Zeit kommen auch *L. Zechmeister* und *L. v. Cholnoky* bezügl. der Natur des Physaliens, welches sie aus Bocksdornbeeren isolierten, zum nämlichen Resultat¹⁾. (Anmerkung bei der Korrektur).

Wir veröffentlichen im folgenden einige am Xanthophyll und Lutein bisher ausgeführten Veresterungen²⁾ und beabsichtigen, dieses Gebiet, das sich auf der Erkenntnis der Alkoholnatur der Xanthophylle aufbaut, weiter zu verfolgen, und auch die Verätherung der Xanthophylle zu studieren.

Da das Blatt-xanthophyll, wie wir früher³⁾ ausführten, ein Gemisch von Stereoisomeren zu sein scheint, dürfte dies vielleicht auch für die daraus hergestellten Ester gelten.

Was die physikalischen Eigenschaften der Xanthophyll-ester anbelangt, so scheint uns am bemerkenswertesten ihre Verteilung zwischen Methylalkohol und Petroläther zu sein: im Gegensatz zu den Xanthophyllen selbst und in Übereinstimmung mit den Kohlenwasserstoffen Carotin und Lycopin werden sie im Entmischungsversuch ganz oder grossenteils vom Petroläther aufgenommen. Hieraus ergibt sich, dass die kolorimetrische Bestimmung des Carotins nach *Willstätter* und *Stoll*⁴⁾, die auf der Trennung des Xanthophylls vom Carotin durch Scheidung mittels Alkohol-Petroläther beruht, nur dann richtige Resultate geben kann, wenn Xanthophyll-ester fehlen bzw. verseift sind; anderenfalls werden diese mit Carotin mitbestimmt.

Die bisher spektroskopisch untersuchten Ester des Xanthophylls und Luteins zeigen zwei starke Absorptionsbänder, die denjenigen des Xanthophylls und Luteins sehr ähnlich, gegenüber den letzteren aber um eine Kleinigkeit gegen das langwellige Spektrum hin verschoben sind. Immerhin ist diese Verschiebung so gering, dass bei einer oberflächlichen Beobachtung das Absorptionsspektrum solcher Xanthophyll-ester mit demjenigen des Xanthophylls verwechselt werden könnte, was bei der spektroskopischen Untersuchung solcher Carotinoide inskünftig zu beachten bleibt.

Absorptionsspektre:

Xanthophyll	Xanthophyll-dibenzoat	Lutein-distearat
in Alkohol	in Alkohol	in Alkohol
488 — 472 $\mu\mu$	490 — 475 $\mu\mu$	490 — 475 $\mu\mu$
455 — 442 „	460 — 443 „	459 — 445 „
in CS ₂	in CS ₂	in CS ₂
514 — 502 $\mu\mu$	520 — 500 $\mu\mu$	520 — 505 $\mu\mu$
483 — 471 „	488 — 465 „	487 — 471 „

¹⁾ Z. physiol. Ch. **189**, 159 (1930).

²⁾ Diese Versuche wurden von den Herren *A. Helfenstein* und *H. Wehrli* unterstützt.

³⁾ Helv. **12**, 790 (1929).

⁴⁾ Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure 1918, S. 19 ff.

Die Arbeit wurde teilweise mit Mitteln ausgeführt, welche die Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt hatte.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung von acetyliertem Perhydro-xanthophyll.

Perhydro-xanthophyll lässt sich durch Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat in der Wärme in das Diacetat verwandeln. Man erhitzt z. B. 3 g des Perhydrokörpers mit 8 cm³ Essigsäure-anhydrid und 2 g Natriumacetat während 2 Stunden, verdünnt hierauf die Lösung mit Wasser und verrührt einige Zeit. Hierauf wird ausgeäthert, die Ätherschicht mit Bicarbonat säurefrei gewaschen und nach dem Trocknen verdampft. Es hinterbleibt ein dickes, in Wasser unlösliches Öl, welches nach der Analyse und der Verseifungszahl Perhydro-xanthophyll-diacetat ist.

C ₄₄ H ₈₂ O ₄	Ber. C 78,27	H 12,23	CH ₃ CO 12,74 %
	Gef. „ 78,32; 78,42	„ 12,84; 12,19	„ 10,24 %

2. Bestimmung der aktiven Wasserstoffatome (OH-Gruppen) im Perhydro-xanthophyll und Perhydro-zeaxanthin.

In Ergänzung der früher an Xanthophyll und Zeaxanthin selbst ausgeführten Bestimmungen der aktiven Wasserstoffatome wurde jetzt auch an den beiden Perhydroverbindungen die Zahl der Hydroxylgruppen durch Bestimmung nach Zerewitinoff ermittelt. In Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen fanden wir auch im Perhydro-xanthophyll und Perhydro-zeaxanthin 2 Hydroxylgruppen.

Substanz	Einwage mg	Zimmertemp.		50°		85°	
		CH ₄ cm ³ 0°760mm	OH- Gruppen	CH ₄ cm ³ 0°760mm	OH- Gruppen	CH ₄ cm ³ 0°760mm	OH- Gruppen
Perhydro-xanthophyll	22,27	1,061	1,26	1,413	1,68	1,381	1,63
Perhydro-zeaxanthin	22,66	1,168	1,37	1,552	1,82	1,489	1,75
Perhydro-zeaxanthin	17,03	1,232	1,91	1,663	2,26	1,570	2,43

3. Xanthophyll-dibenzoat.

0,25 g Xanthophyll wurden in 3 cm³ absolut trockenem Pyridin gelöst, hierauf 0,5 g Benzoylchlorid hinzugegeben, und die Reaktionsmasse 1 Stunde bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Hierauf erwärmten wir dieselbe noch 15 Minuten auf dem Wasserbad und gossen hernach in 50 cm³ Methylalkohol, wobei das Xanthophyll-dibenzoat in Form eines voluminösen, roten Niederschlages ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und

zweimal aus absolutem Äthylalkohol umkrystallisiert, wobei das Xanthophyll-dibenzoat in mikroskopischen, roten Blättchen erhalten wurde. Es schmilzt bei ca. 165° und ist, im Gegensatz zum Xanthophyll, in Petroläther und Ligroin ziemlich leicht löslich. Wird die Petroläther-Methylalkohol-Lösung von Xanthophyll-dibenzoat durch Zusatz eines Tropfen Wassers entmischt, so geht der Farbstoff im Gegensatz zum Xanthophyll in die Petrolätherschicht.

0,008075 g Subst. gaben 0,024565 g CO₂ und 0,006030 g H₂O
 $C_{54}H_{64}O_4$. Ber. C 83,4 H 8,30 %
 Gef. „ 83,0 „ 8,29 %

4. Xanthophyll-di-[p-nitrobenzoat].

Die Veresterung des Xanthophylls mit p-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin erfolgte in ähnlicher Weise wie dies im vorstehenden Beispiel mit Benzoylchlorid beschrieben wurde. Das p-Nitro-benzoylchlorid wurde in der doppelten der theoretisch notwendigen Menge angewandt. Beim Eingiessen der Reaktionsflüssigkeit in Alkohol fiel der Xanthophyll-di-p-nitro-benzoesäure-ester fast quantitativ in Form eines roten Pulvers aus. Er ist in Alkohol auch in der Hitze so gut wie unlöslich, sehr schwer löslich in Petroläther und Ligroin, etwas besser in Benzol, aus dem wir ihn umkrystallisierten. Er erscheint dabei in mikrokrystalliner Form; die Farbe des Pulvers ist intensiv rot. Smp. 210°. Die Substanz eignet sich infolge ihrer ausserordentlichen Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln zur Abtrennung und Charakterisierung des Xanthophylls.

0,01013 g Subst. gaben 0,28 cm³ N₂ (19°, 725 mm)
 Ber. N = 3,2 %
 Gef. „ = 3,08 %

5. Xanthophyll-diacetat.

Die Herstellung dieser Verbindung geschah durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Xanthophyll in Pyridinlösung. Die Reaktion ist nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad beendet. Das Xanthophyll-diacetat krystallisiert aus Benzol-Alkohol in Krystalldrusen und schmilzt bei 170°. Es ist in Benzol und Petroläther löslich, dagegen sehr wenig in Methylalkohol.

$C_{44}H_{60}O_4$ Ber. C 80,93 H 9,2 %
 Gef. „ 80,79 „ 8,9 %

6. Xanthophyll-distearat.

Zu einer Lösung von 0,5 g Xanthophyll in 6 cm³ Pyridin gibt man 2,0 g Stearinsäure-chlorid, lässt die Mischung 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, erwärmt hierauf 20 Minuten auf dem Wasserbad und gießt die Reaktionsmasse in Alkohol, wobei ein roter, flockiger Niederschlag, das Xanthophyll-distearat ausfällt. Die Verbindung wird zur Reinigung in wenig warmem Benzol oder Petroläther gelöst, und mit dem doppelten Volumen warmem Alkohol versetzt, wobei beim Erkalten

das Xanthophyll-distearat in hübschen, z. T. mehreckigen, z. T. wetzsteinförmigen Blättchen auskrystallisiert. Diese scheinen unter dem Mikroskop hellgelb, in festem, getrocknetem Zustande ziemlich tiefrot. Smp. 87°. Die Verbindung löst sich leicht in Benzin und Benzol, dagegen nur spurenweise in Alkohol; sie geht daher bei der Scheidungsprobe zwischen Methylalkohol und Petroläther vollständig in den letzteren.

0,007485 g Subst. gaben 0,022675 g CO₂ und 0,007445 g H₂O.

C ₇₆ H ₁₂₄ O ₄	Ber. C 82,8	H 11,3 %
	Gef. „ 82,62	„ 11,13 %

7. Lutein-distearat.

Die Herstellung dieser Verbindung geschieht in gleicher Weise wie die Darstellung des Xanthophyll-distearats. Sie gleicht der letzteren Substanz auch bezüglich ihren Löslichkeitsverhältnissen vollkommen, und krystallisiert aus einer Mischung von Benzol und Alkohol in gelbroten Nadeln, die bei 85° schmelzen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Oxydation mit Fluor XVI¹⁾. Einwirkung von Fluor auf Lösungen der Salze von Zinn und Eisen; Darstellung von Kobalt(III)perchloratlösungen elektrochemisch und mit Fluor

von Fr. Fichter und Aron Goldach²⁾.

(15. IV. 30.)

1. Zinn(II)Salze und Fluor.

Die Oxydation von Kationen niederer zu solchen höherer Valenzstufe durch Fluor wurde in unserem Laboratorium bisher untersucht an Kobalt(II)salzen³⁾, an Chrom(III)sulfat und Mangan(II)sulfat⁴⁾, an Thallium(I)salzen, Mangan(II)phosphat, Kupfer(II)salzen und Blei(II)salzen⁵⁾ und endlich an Silber(I)salzen⁶⁾. *W. Bancroft* und *Newton C. Jones*⁷⁾ haben viele unserer Versuche wiederholt und bestätigt und haben insbesondere die Fluorierung von angesäuerten Blei(II)salzlösungen erfolgreich durchgeführt, indem es ihnen gelang, Blei(IV)fluoridlösungen zu gewinnen. In diesem Fall beeinträchtigt das als Nebenprodukt entstehende Wasserstoffperoxyd die Höherladung des Kations nicht.

Die bisher studierten Beispiele der Oxydation von Kationen umfassen grösstenteils Fälle, in denen sich Fluor als besonders leistungs-

¹⁾ XV, vgl. *Helv.* **13**, 373 (1930).

²⁾ Auszug aus der handschriftl. Diss. *A. Goldach*, Basel 1930.

³⁾ *Helv.* **9**, 1093 (1926).

⁵⁾ *Helv.* **12**, 214 (1929).

⁴⁾ *Soc.* **1928**, 1862.

⁶⁾ *Helv.* **13**, 99 (1930).

⁷⁾ *Tr. Am. Electrochem. Soc.* **55**, 183 (1929).