

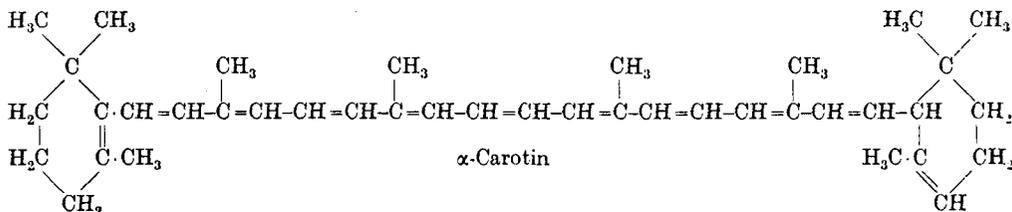
44. Pflanzenfarbstoffe LIX¹⁾.

Vorläufige Mitteilung über neue Oxydationsprodukte aus α -Carotin und Physalien. α -Carotin-dijodid

von P. Karrer, U. Solmssen und O. Walker.

(16. II. 34).

α -Carotinderivate, die nur noch den α -Jononkohlenstoffring unverändert, den β -Jononring dagegen substituiert oder in anderer Weise verändert enthalten, sind von biologischen Gesichtspunkten aus von grossem Interesse, weil sie die Frage zu lösen gestatten würden, ob auch das aus dem α -Jononkohlenstoffring bestehende zweite Ende der α -Carotinmolekel Ursache der Vitamin-A-Bildung im Tierkörper sein kann.



Bisher ist lediglich festgestellt, dass alle Provitamine des A-Vitamins, die auf das Vorkommen eines unsubstituierten β -Jononringes geprüft werden konnten, mindestens einen solchen erkennen liessen.

In dem Bestreben, solche geeigneten α -Carotinderivate zu gewinnen, haben wir reines α -Carotin (durch Kalkchromatogramm gereinigt, Smp. 182°, Absorptionsmaxima in CS₂ 509, 477 m μ) der Oxydation mit Chromsäure unterworfen. Den Chromsäureabbau des β -Carotins hatten *R. Kuhn* und *H. Brockmann*²⁾ früher ausgeführt und dabei ein „ β -Oxycarotin“, sowie das Carotinon und das Semicarotinon gewonnen.

Der oxydative Abbau des α -Carotins mit Chromtrioxyd (2 Atome aktiver Sauerstoff) führte neben anderen Produkten, die noch untersucht werden, zu zwei gut krystallisierten und durch ihre Absorptionsspektren charakterisierten Derivaten, die sich im Chromatogramm trennen liessen.

Die erste dieser beiden Verbindungen, die das Analogon des β -Oxycarotins zu sein scheint und daher α -Oxycarotin genannt

¹⁾ LVIII. Mitteilung vorstehend.

²⁾ Ber. **65**, 894 (1932), **66**, 1319 (1933).

werden soll, zeigt in Schwefelkohlenstoff die Absorptionsmaxima 502, 471, 440 m μ . Sie ist optisch aktiv (rechtsdrehend), krystallisiert aus Methanol oder aus Petroläther, in dem sie schwer löslich ist, in Nadelchen, Smp. 183° (unkorr.)¹⁾.

Das zweite Oxydationsprodukt besteht nach der Analyse aus einer Verbindung der Zusammensetzung C₄₀H₅₆O₅. Wir nennen es α -Caroton. Es krystallisiert aus Methanol in kurzen, derben Prismen mit stahlblauem Oberflächenglanz. Smp. 148° (unkorrigiert); $[\alpha]_{644}^{20}$ in Benzol = + 341° ($\pm 15^0$). α -Caroton hat keine Säure-Eigenschaften und enthält keinen Krystall-Methylalkohol.

Absorptionsmaxima in CS₂: 535 (schwach), 502, 471 m μ
 in CHCl₃: 484, 454 m μ .

In diesem Zusammenhang können wir mitteilen, dass α -Carotin ein gut krystallisiertes Dijodid C₄₀H₅₆J₂ liefert, welches nach Versuchen *H. v. Euler's* wie β -Carotin-dijodid gute Zuwachswirkung besitzt. 20 γ pro Tag bewirken eine tägliche Gewichtszunahme von 0,9 g.

Hier liegt somit das erste künstliche Provitamin der α -Carotinreihe vor. Auch ein öliges erstes Reduktionsprodukt des α -Carotins (Dihydro- α -carotin) scheint sich nach noch nicht abgeschlossenen Versuchen ähnlich zu verhalten.

Die Oxydationsprodukte des Zeaxanthins und Xanthophylls besitzen im Zusammenhang mit der Frage nach der Lage der Hydroxyle in diesen Verbindungen Interesse. Für diese konnten die 5,5'-Stellungen zwar sehr wahrscheinlich gemacht, aber noch nicht exakt bewiesen werden.

Die Oxydation mit Chromtrioxyd verläuft bei Zeaxanthin und Xanthophyll weniger befriedigend. Dagegen ist es uns gelungen, aus Physalien (Zeaxanthin-dipalmitat) durch Oxydation mit Chromtrioxyd ein Gemisch von Abbauprodukten zu isolieren, das aus einem Diketon und einem Tetraketon zu bestehen scheint. Ersteres konnte annähernd analysenrein gewonnen werden; die Untersuchung musste dann bis zur Beschaffung von neuem Ausgangsmaterial unterbrochen werden.

Das Diketon aus Physalien, dem wir die Bezeichnung Physalienon geben, krystallisiert aus Alkohol in Nadelchen, ist in Petroläther sehr schwer, in Alkohol schwer löslich. Absorptionsmaxima in CS₂ 538, 503.

¹⁾ Für β -Oxy-carotin geben *R. Kuhn* und *H. Brockmann* (l. c.) die Bruttoformel C₄₀H₅₆O₃. Doch muss es sich hier um ein Versehen handeln, da weder die berechneten noch die in jener Arbeit experimentell ermittelten Analysenzahlen mit der besagten Formel übereinstimmen.

