

verbindung der Orotsäure. Die Mischprobe beider Verbindungen gab keine Depression, sie sind also identisch.

10.607 mg Sbst.: 1.524 ccm N (21°, 747 mm). — 6.06 mg Sbst.: 0.897 ccm N (21°, 747 mm).

$C_8H_8O_4N_2$ (170). Ber. N 16.5. Gef. N 16.4, 16.9.

Verseift man durch Erhitzen mit etwas Kalilauge und säuert mit Eisessig an, so fällt das schwerlösliche Kaliumsalz der Orotsäure aus, das, aus heißem Wasser umkrystallisiert, in den bekannten langgestreckten Prismen erscheint.

b) Acetylderivat: 1.7 g Thio-orotsäure wurden mit 0.5 g Natrium, in 20 ccm absol. Alkohol gelöst, und mit 2.5 g Chlor-essigsäure-äthylester 4 Stdn. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Der durch Eindampfen gewonnene Rückstand wurde in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Es fällt unveränderte Thio-orotsäure aus.

c) *N*-Benzyl-Derivat: 1.7 g Thio-orotsäure wird wie bei b) in das Natriumsalz übergeführt und dann mit 2.5 g Benzylchlorid 8 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach dieser Zeit ist die Lösung neutral geworden. Durch Zusatz von Wasser fällt die erwartete Substanz mikrokrySTALLINISCH aus; schwer löslich in Wasser, etwas löslicher in absol. Alkohol. Ausbeute 2.9 g. Für die Analyse wurde aus viel kochendem Wasser umkrystallisiert. Schmp. 264° (korr.).

0.1774 g Sbst.: 0.1488 g BaSO₄.

$C_{12}H_{10}O_3N_2S$ (262). Ber. S 12.2. Gef. S 12.3.

Beim Erhitzen mit verd. Salzsäure zerfällt die Substanz teilweise, und es tritt ein mercaptan-artiger Geruch auf.

49. Richard Kuhn und Alfred Winterstein: *Viola-xanthin, das Xanthophyll des gelben Stiefmütterchens (Viola tricolor)* (Über konjugierte Doppelbindungen, XVI.)

[Aus d. Chem. Institut am Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung Heidelberg.]

(Eingegangen am 26. November 1930.)

In seinen Untersuchungen über die Farbstoffe gelber Blüten hat C. A. Schunck¹⁾ auf spektroskopischem Wege drei Xanthophylle unterschieden, die er als L, B und Y bezeichnet hat. Die Isolierung dieser Farbstoffe in krystallisiertem Zustande fehlte bisher. Eigene Beobachtungen haben es wahrscheinlich gemacht, daß L, mit dem aus Hühner-Eiern von R. Willstätter und H. H. Escher²⁾ isolierten Lutein, $C_{40}H_{58}O_2$, identisch ist³⁾. Insbesondere stimmen die Xanthophylle aus *Tagetes erecta* und aus *Tropaeolum*, die Schunck als L bezeichnet hat, und die von uns krystallisiert erhalten wurden; mit Lutein aus Hühner-Eiern im Spektrum überein und geben mit diesem keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. Nach unserer vorläufigen Mitteilung³⁾ kommt L, noch in einer Reihe weiterer

¹⁾ Proceed. Roy. Soc. **72**, 165 [1903].

²⁾ Ztschr. physiol. Chem. **76**, 214 [1911/12].

³⁾ Naturwiss. **18**, 754 [1930]. — Spektroskopische Beobachtungen haben schon C. A. Schunck zur Ansicht geführt, daß im Eidotter „Xanthophyll L“ enthalten sei.

Blüten vor, in denen es zum größten Teil mit Fettsäuren (Palmitinsäure) verestert ist und in der Regel noch von weiteren gelben Pigmenten, Flavonen und Lipochrom-Farbstoffen, mitunter in bedeutender Menge, begleitet wird. Isomer mit dem Lutein, aber spektroskopisch scharf unterscheidbar, sind das Zea-xanthin⁴⁾ und sein Dipalmitinsäure-ester, das Physalien⁵⁾, die weit verbreitet sind, aber keines der Xanthophylle von C. A. Schunck darzustellen scheinen. Die Natur des Xanthophylls B soll in anderem Zusammenhang erörtert werden.

Xanthophyll Y gibt Schunck an für das Stiefmütterchen, die Tulpe und für *Ulex europaeus*. In den Blütenblättern des gelben Stiefmütterchens ist, wie wir gefunden haben, neben Quercitrin ein Farbwachs⁶⁾ vorhanden. Dieses kann durch Petroläther extrahiert und durch Verseifen in ein neues, sehr schön krystallisierendes Xanthophyll verwandelt werden, für das wir den Namen Viola-xanthin vorschlagen.

Viola-xanthin krystallisiert aus Methanol in braungelben⁷⁾, an beiden Seiten abgeschrägten Prismen von monoklinem Habitus, ohne Metallglanz und ohne Krystall-Methanol. Unter dem Mikroskop erscheinen die Überkreuzungs-Stellen zweier Prismen dunkler, nicht feurig rot, an den Enden fehlen schwalbenschwanz-förmige Einkerbungen. Metallglänzende Krystalle mit Methanol-Gehalt scheinen nicht aufzutreten. Die Krystalle erinnern weit mehr an die des Zea-xanthins als an die des Luteins. Die Farbe des Striches auf weißem Ton stimmt mit derjenigen der genannten Xanthophylle überein. Aus Alkohol-Äther erhält man feine Prismen, deren Auslöschungs-Schiefe 43.5° beträgt. Besonders schön, in $1/2$ cm langen, glänzenden Spießen von rötlich-brauner Farbe, krystallisiert das Viola-xanthin beim langsamen Erkalten aus Schwefelkohlenstoff.

Der Schmp. liegt bei $199-199.5^\circ$ (korr., Berl-Block, unt. Zers.). Die erste Absorptionsbande (Tabelle 1) in CS_2 ist gegen Zea-xanthin um $16.5 \mu\mu$, gegen Lutein um $7.5 \mu\mu$ nach dem Kurzwelligen verschoben. Die Elementaranalysen von 6 Präparaten, die auf verschiedenen Wegen gewonnen und aus verschiedenen Lösungsmitteln krystallisiert waren, wurden von Hrn. H. Roth ausgeführt. Sie ergaben im Mittel C = 79.70, H = 9.35%, während die Formel $C_{40}H_{56}O_4$ C = 79.94, H = 9.40% verlangt. Das Viola-xanthin, $C_{40}H_{56}O_4$, steht somit hinsichtlich des Sauerstoff-Gehaltes zwischen den Xanthophyllen im engeren Sinne, $C_{40}H_{56}O_2$, und dem Fucoxanthin, $C_{40}H_{54}O_6$, von R. Willstätter und H. J. Page⁸⁾.

Die Sauerstoff-Atome des Viola-xanthins müssen wenigstens teilweise Hydroxylgruppen angehören, um die ester-artige Paarung an Fettsäure-Reste in der Pflanze zu erklären. Nach dem Verhalten gegen Methylmagnesiumjodid scheinen alle 4 Sauerstoffatome OH-Gruppen anzugehören (gef. 4.04 aktive H-Atome für den perhydrierten Farbstoff). Die Verseifung

⁴⁾ P. Karrer, H. Salomon u. H. Wehrli, *Helv. chim. Acta* **12**, 790 [1929].

⁵⁾ R. Kuhn u. W. Wiegand, *Helv. chim. Acta* **12**, 499 [1929]; R. Kuhn, A. Winterstein u. W. Kaufmann, *B.* **63**, 1489 [1930]; L. Zechmeister u. L. v. Cholnoky, *Ztschr. physiol. Chem.* **189**, 159 [1930].

⁶⁾ R. Kuhn, A. Winterstein u. W. Kaufmann, *Naturwiss.* **18**, 418 [1930]; L. Zechmeister u. L. v. Cholnoky, *Ztschr. physiol. Chem.* **189**, 159 [1930], *A.* **481**, 42 [1930]. ⁷⁾ Die Farbe ist derjenigen des Diphenyl-dodekahexaens vergleichbar.

⁸⁾ *A.* **404**, 237 [1914], u. zw. S. 253. R. Willstätter u. A. Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll, Berlin 1913.

des natürlichen *Viola-xanthin*-esters, der noch nicht in einheitlichem Zustande vorliegt und der möglicherweise den Farbstoff in verschiedenen Graden der Veresterung enthält, hat ein Gemisch fester Fettsäuren vom Schmp. etwa 50° ergeben.

Viola-xanthin ist optisch aktiv: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +35^{\circ}$ (in Chloroform). Die Absorptionsspektren in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, absol. Alkohol, Benzin (Sdp. 70–80°) und in absol. Methanol sind in Tabelle I mit denen des *Zea-xanthins* und *Luteins* (aus *Tagetes*) verglichen.

Die Beobachtung der optischen Schwerpunkte erfolgte unter Verwendung eines Blaufilters (Kupferoxyd-Ammoniak) in 1-mm-Cuvetten. Für die gesättigten Lösungen in Benzin waren 5-mm-Cuvetten erforderlich. Die folgenden Zahlen für *Zea-xanthin* haben an Stelle der früher⁹⁾ mitgeteilten zu treten. Die Absorptionsbanden des *Viola-xanthins* zeichnen sich durch besondere Schärfe aus, das Intensitäts-Verhältnis der Banden ist dem der anderen Xanthophylle sehr ähnlich. Es beträgt schätzungsweise für die Lösung in Alkohol I : II : III = 4 : 5 : 1.

Tabelle I.

Vergleich der Absorptionsspektren von *Zea-xanthin*, *Lutein* und *Viola-xanthin*.

Lösungsmittel	Optische Schwerpunkte in $\mu\mu$.				
	<i>Zea-xanthin</i>	Δ	<i>Lutein</i>	Δ	<i>Viola-xanthin</i>
Schwefelkohlenstoff ...	517.0	9.0	508.0	7.5	500.5
	482.0	7.0	475.0	6.0	469.0
	450.0	5.0	445.0	5.0	440.0
Chloroform	495.0	7.5	487.5	5.5	482.0
	461.5	5.5	456.0	4.5	451.5
	431.0	3.5	427.5	3.5	424.0
Äthylalkohol	488.0	7.0	476.0	4.5	471.5
	451.5	5.0	446.5	4.0	442.5
	423.5	3.5	420.0	2.5	417.5
Benzin	482.5	6.5	476.0	4.0	472.0
	451.5	5.0	446.5	4.0	442.5
	423.0	3.0	420.0	2.5	417.5
Methanol	480.5	7.0	473.5	4.5	469.0
	449.5	5.5	444.0	4.0	440.0
	421.5	3.5	418.0	3.0	415.0

Die Werte für *Zea-xanthin* in Schwefelkohlenstoff und in Petroläther stimmen mit den für *Physalien* angegebenen¹⁰⁾ sehr gut überein, abgesehen von der ersten asymmetrischen Bande in CS_2 . Die für *Zea-xanthin* und Xanthophyll angegebenen Werte¹¹⁾ in Alkohol (486 $\mu\mu$ und 479 $\mu\mu$) finden wir 3 $\mu\mu$ niedriger, die Differenz der zweiten Banden größer (5.0 statt 1 $\mu\mu$).

In konz. Schwefelsäure löst sich *Viola-xanthin* mit tief indigoblauer Farbe, wie sie für die Carotinoide charakteristisch ist. Konz. Ameisensäure löst in der Kälte tiefblau. Die Farbe ist beim Erwärmen recht beständig. Im Kontrollversuch löste sich *Lutein* in der Kälte langsam olivgrün, beim Erwärmen schmutzig braun-violett. In kaltem Eisessig löst sich *Viola-xanthin* langsam mit grasgrüner Farbe, deren Intensität beim

⁹⁾ B. 63, 1489 [1930], u. zw. S. 1493.

¹⁰⁾ R. Kuhn u. W. Wiegand, *Helv. chim. Acta* 12, 499 [1929], u. zw. S. 504.

¹¹⁾ P. Karrer, H. Wehrli u. A. Helfenstein, *Helv. chim. Acta* 13, 268 [1930].

Erhitzen noch zunimmt. Lutein bleibt auch in heißem Eisessig gelb. Dichlor-essigsäure löst Viola-xanthin sofort tiefblau, Lutein wird langsam grün. Trichlor-essigsäure in Chloroform gibt eine grüne Lösung, während Lutein gelb bleibt.

Die Lösung in Chloroform wird durch Antimontrichlorid sofort tiefblau. Bei Lutein tritt dieselbe Reaktion langsamer ein. Im Verhalten gegen Arsen-trichlorid (Blaufärbung) zeigten die Chloroform-Lösungen von Viola-xanthin und von Lutein keinen nennenswerten Unterschied. In Eisessig gelöst, wird das Viola-xanthin durch einen Tropfen 70-proz. Perchlorsäure sofort tiefblau, Lutein langsam oliv. Auf Zusatz von konz. Salzsäure wird die Lösung in Eisessig sofort grünstichig blau, Lutein allmählich olivgrün. Die ätherische Lösung wird durch Pikrinsäure in Äther nach etwa 2 Min. oliv, nach etwa 5 Min. sehr beständig grasgrün. Lutein gibt selbst mit großem Überschuß an Pikrinsäure in 24 Stdn. noch keine Farbreaktion.

Besonders auffallend sind die Farbreaktionen mit verdünnten Mineralsäuren, die das Viola-xanthin mit dem Fuco-xanthin von R. Willstätter und H. J. Page teilt, da sie beim Lutein gänzlich ausbleiben. Viola-xanthin, in Äther gelöst, wurde mit dem gleichen Volumen 47-proz. Schwefelsäure (1 Tl. konz. Schwefelsäure und 2 Tle. Wasser) geschüttelt. Nach 1 Min. war die wäßrige Schicht schwach blau gefärbt. Bei Anwendung von 55-proz. Schwefelsäure trat die Farbreaktion momentan mit bedeutender Stärke ein. 45-proz. Schwefelsäure gab selbst nach längerem Stehen keine Blaufärbung. 65-proz. Schwefelsäure nimmt aus dem Äther den Farbstoff augenblicklich mit tief indigoblauer Farbe auf¹²⁾.

Auch für das Zustandekommen der Farbreaktion mit Salzsäure läßt sich mit recht großer Genauigkeit eine kritische Konzentrations-Grenze angeben. 18-proz. Salzsäure nimmt aus Äther gar nichts auf; 19-proz. läßt nach einiger Zeit eine schwache Bläutung in der Grenzschicht erkennen. Mit 20,5-proz. Salzsäure entsteht die blaue Zone in der Grenzschicht sofort. 22-proz. Säure färbt sich momentan blau, 25-proz. sehr intensiv. Nach den Angaben von R. Willstätter und H. J. Page ist beim Fuco-xanthin ebenfalls eine HCl-Konzentration von über 20% für das Zustandekommen der blauen Farbreaktion erforderlich.

In der Entmischung zwischen wäßrigem Methanol und Petroläther nimmt Viola-xanthin eine Mittelstellung zwischen Lutein und Fuco-xanthin ein. 10 ccm gleich konzentrierte Lösungen von Lutein und von Viola-xanthin in einem Gemisch Petroläther: Äther = 1:1 wurden 4-mal mit je 2 ccm 70-proz. Methanol ausgeschüttelt, wobei schätzungsweise doppelt soviel Viola-xanthin als Lutein in die untere Schicht ging. Die beiden alkohol. Lösungen wurden mit 5 ccm Äther-Petroläther 1:1 durchgeschüttelt, wobei Lutein quantitativ, Viola-xanthin nur zum Teil in die obere Schicht ging. Nach R. Willstätter und H. J. Page bleibt Fuco-xanthin unter diesen Bedingungen zum größten Teil in der unteren Schicht. Nach der Behandlung mit 50-proz. alkohol. Kalilauge fanden wir das Absorptionsspektrum

¹²⁾ Die blauen Salze des Viola-xanthins sind, wie R. Willstätter u. H. J. Page es für die Fuco-xanthin-Salze beschrieben haben, offenbar nur in äther-haltiger Säure löslich. Schüttelt man Viola-xanthin in Petroläther mit z. B. 25-proz. Salzsäure, so bleibt die Säure farblos, und das blaue Salz fällt in der Grenzschicht aus.

des *Viola-xanthins*, sowie die Empfindlichkeit der HCl-Reaktion unverändert. In Tabelle 2 sind diese und einige weitere Eigenschaften angegeben, welche die Mittelstellung des *Viola-xanthins* zwischen Lutein und Fucoxanthin erkennen lassen. Der Schmp. fällt jedoch aus der Reihe.

Tabelle 2.

Name	Lutein	<i>Viola-xanthin</i>	Fuco-xanthin
Formel	$C_{40}H_{56}O_2$	$C_{40}H_{54}O_4$	$C_{40}H_{54}O_4$
Schmp.	193 ⁰	199 ⁰	160 ⁰
Zahl der OH-Gruppen	2 ¹¹⁾	4	6 ¹¹⁾
Löslichkeit in siedendem Methanol .	1:700	1:400	1:60
Entmischung			
70-proz. Methanol/Petroläther	alles oben	teils oben, teils unten	fast alles unten
Pikrinsäure in Äther	nichts	Salzbildung	Salzbildung
25-proz. Salzsäure	nichts	Blaufärbung	Blaufärbung
50-proz. alkohol. Kali	unverändert	unverändert	stark verändert

Für das Verständnis der Farbreaktionen bei den Xanthophyllen wichtig erscheint uns die Feststellung, daß die freien Hydroxylgruppen einen entscheidenden Einfluß ausüben. Äther-Extrakte aus *Viola*-Blüten oder gereinigte Lösungen des *Viola-xanthin*-esters in Äther geben mit 25-proz. Salzsäure keine Farbreaktion. Erst nach erfolgter Verseifung treten die basischen Eigenschaften zutage.

Bei der chromatographischen Analyse des Blatt-Xanthophylls hat M. Tswett¹²⁾ eine Komponente β erhalten, die sich durch auffallend große Adsorbierbarkeit an Calciumcarbonat auszeichnet. Dieses Xanthophyll β soll in alkohol. Lösung zwei Absorptionsbanden bei 475 bis 462 $\mu\mu$ und 445—431 $\mu\mu$ besitzen, die gegen diejenigen des Xanthophylls α erheblich nach dem Kurzwelligen verschoben sind, und es soll sich gegen Mineralsäuren ähnlich dem Fucoxanthin verhalten. Wir haben beobachtet, daß *Viola-xanthin* sehr viel leichter als Lutein von Calciumcarbonat adsorbiert wird. Es wird daher zu prüfen sein, ob auch in grünen Blättern sauerstoffreichere Carotinoide das Xanthophyll begleiten. Mischt man Lutein mit etwas *Viola-xanthin*, so entsteht auf Zusatz von Ameisensäure sofort eine tiefgrüne Lösung, wie sie für Blatt-Xanthophyll in der Literatur beschrieben ist.

Die Mannigfaltigkeit der Anthocyane hat R. Willstätter zurückgeführt auf das Pelargonidin, das Cyanidin und das Delphinidin, die sich von derselben Muttersubstanz durch den Eintritt von 1, 2 und 3 Hydroxylen ableiten. In der Reihe der Carotinoide hat die Natur einen ähnlichen Weg beschritten, indem sie neben den Kohlenwasserstoffen noch Farbstoffe hervorbringt, die um 2, 4 und 6 Sauerstoff-Atome reicher sind.

Darstellung des *Viola-xanthins*.

Als Ausgangsmaterial standen etwa 8000 Blüten von *Viola tricolor* zur Verfügung, die im Oktober geerntet waren und fast keine Augen (Anthocyan) besaßen. Den größten Teil der Blüten haben uns Hr. G. Klein

¹²⁾ Die Chromophylle der Pflanzen- und Tierwelt, Warschau 1910. L. S. Palmer, Carotinoids and related pigments, New York 1922, S. 229.

vom Biolaboratorium der I.-G. Farbenindustrie Oppau und die Stadtgärtnerei Heidelberg überlassen, denen wir für ihre freundlichen Bemühungen bestens danken. Die Blüten, von Stengeln und Kelchen befreit, wogen in frischem Zustande 2400 g, nach dem Trocknen bei 40° (24 Stdn.) rund 400 g. Die getrockneten Blüten wurden fein gemahlen und je 100 g mit 600 ccm Petroläther (30–50°) bei Zimmer-Temperatur unter CO₂ 3 Tage stehen gelassen. Dann wurde abgesaugt, mit 200 ccm Petroläther nachgewaschen und nochmals mit 400 ccm Petroläther stehen gelassen. Die ersten Auszüge sind braunrot, die zweiten nur noch gelb und werden zur Extraktion einer neuen Charge verwendet. Das erschöpfte Blütenpulver ist von Quercitrin¹⁴⁾ noch stark gelb gefärbt.

Die Petroläther-Auszüge geben an 90-proz. Methanol fast keinen Farbstoff ab, nach der Verseifung mit alkohol. Kalilauge geht nahezu aller Farbstoff in die untere Schicht. Den natürlichen Viola-xanthin-ester kann man durch Einengen des Petroläthers auf ein kleines Volumen (10 ccm) und Fällen mit 40 ccm reinem Methanol als bald erstarrendes Öl gewinnen. In den Löslichkeits-Eigenschaften gleicht der Viola-xanthin-ester dem Physalien. Er ist in Benzin, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff spielend löslich; in Alkohol löst sich selbst in der Siedehitze fast nichts, wodurch die Entfernung gewisser Begleitstoffe gelingt. In der Farbe der Lösungen und im Absorptionsspektrum war kein Unterschied gegenüber Viola-xanthin zu beobachten.

Die aus 100 g Blütenpulver gewonnenen Lösungen des Viola-xanthin-esters in Petroläther versetzt man mit 10 ccm 10-proz. Natriumäthylat und 20 ccm 99-proz. Alkohol. Sollte dabei Entmischung stattfinden, so gibt man noch absol. Alkohol zu, bis die Lösung homogen ist. Unter Stickstoff läßt man über Nacht stehen und überzeugt sich durch Entmischen einer Probe mit einem Tropfen Wasser, daß die Verseifung vollständig ist. Man entmischt durch Zugabe von 20 ccm 90-proz. Methanol und vervollständigt die Entmischung, indem man noch 3-mal mit je 10 ccm 90-proz. Methanol durchschüttelt. Die vereinigten alkohol. Auszüge, die fast allen Farbstoff enthalten, werden 3-mal mit je 50 ccm Petroläther (30–50°) ausgeschüttelt, wobei eine kleine Menge des Viola-xanthins in den Kohlenwasserstoff übergeht. Diese wird daraus durch 2-maliges Entmischen mit je 5 ccm 90-proz. Methanol gewonnen.

Die gesammelten alkohol. Lösungen, 80–90 ccm, überschichten wir im Scheidetrichter mit 50 ccm Petroläther (Sdp. 60–70°) und geben unter Schütteln bis zur milchigen Trübung Wasser zu. Unter starkem Schütteln fährt man mit der Zugabe von Wasser, nunmehr tropfenweise, fort, bis sich die in der Grenzschicht ausfallenden Krystalle nicht mehr vermehren oder anfangen harzig zu werden. Nach einigem Stehen wird abgesaugt und mit Petroläther (Sdp. 60–70°) nachgewaschen. Der Farbstoff wird noch feucht in etwa 5 ccm Methanol und 20 ccm Äther gelöst. Nach dem Filtrieren dampft man vorsichtig ein, bis in der Wärme die Krystallisation eben beginnt. Beim Erkalten scheiden sich etwa 50 mg Viola-xanthin aus, die schon bei 194° und nach 1-maliger Krystallisation aus Methanol oder aus Schwefelkohlenstoff bei 198–199° (korr.) schmelzen. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Versetzen mit Petroläther und tropfenweise Zu-

¹⁴⁾ A. G. Perkin, Journ. chem. Soc. London 81, 477 [1902].

gabe von Wasser noch weitere 20 mg gewinnen. An reinem Viola-xanthin werden 0.05—0.07% des trocknen Blütenpulvers erhalten.

4.320 mg Sbst. aus Äthylalkohol: 12.61 mg CO₂, 3.65 mg H₂O. — 4.148 mg Sbst. aus Äther-Methanol: 12.12 mg CO₂, 3.44 mg H₂O. — 3.931 mg Sbst. aus Methanol: 11.465 mg CO₂, 3.42 mg H₂O. — 4.118 mg Sbst. aus Schwefelkohlenstoff: 12.07 mg CO₂, 3.40 mg H₂O. — 3.628 mg Sbst. aus Schwefelkohlenstoff: 10.61 mg CO₂, 3.00 mg H₂O. — 3.872 mg Sbst. aus Schwefelkohlenstoff: 11.305 mg CO₂, 3.20 mg H₂O.

C₄₀H₅₈O₄ (600.44).

Ber. C 79.94,

H 9.40.

Gef. „ 79.61, 79.69, 79.53, 79.93, 79.76, 79.69, „ 9.46, 9.28, 9.74, 9.24, 9.25, 9.25.

Die zuerst gewonnenen Präparate, deren Schmp. bei etwa 192° lag, ergaben bei der Analyse: C 79.51, 79.43, 79.31, H 9.00, 9.39, 9.17. Das dritte dieser Präparate enthält nach 4-tägigem Stehen an der Luft: C 77.39, H 8.39. Ein Präparat vom Schmp. 199° ergab: C 82.07, H 9.36.

Für das Drehungsvermögen fand Hr. E. Lederer bei Anwendung der roten Cadmium-Linie (643.85 μ) an zwei verschiedenen Präparaten:

$$[\alpha]_{64}^{20} = (+0.20^\circ \times 100) : (0.296 \times 2) = +33^\circ \text{ (in Chloroform),}$$

$$[\alpha]_{64}^{20} = (+0.15^\circ \times 100) : (0.20 \times 2) = +37^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

100.0 mg Viola-xanthin vom Schmp. 195° (aus CS₂) wurden in 25 ccm absol. Alkohol mit 85 mg Platinoxid hydriert. Nach 15 Min. waren 55 ccm H₂ aufgenommen, nach 90 Min. war der Endwert von 65.1 ccm H₂ (20°, 748 mm) erreicht. Nach Abzug von 21.2 ccm für den Katalysator verbleiben für den Farbstoff 39.2 ccm (0°, 760 mm). Für 11 Doppelbindungen berechnen sich 41.07 ccm. Der H₂-Verbrauch entspricht somit 10.5 Doppelbindungen.

Das Perhydro-violaxanthin stellt ein farbloses, zähes Öl dar vom Drehungsvermögen: $[\alpha]_D^{20} = (-0.35^\circ \times 100) : (0.98 \times 2) = -18^\circ$ (in Chloroform).

3.681 mg Sbst. (unter 0.01 mm destilliert): 10.42 mg CO₂, 4.135 mg H₂O. — 3.544 mg Sbst.: 10.035 mg CO₂, 3.93 mg H₂O. — 3.495 mg Sbst.: 9.92 mg CO₂, 3.75 mg H₂O.

C₄₀H₇₈O₄ (622.61).

Ber. C 77.12, H 12.64, Gef. 77.20, 77.22, 77.37, H 12.39, 12.41, 12.33.

45.6 mg Sbst.: 7.20 ccm Methan (12°, 729 mm) = 6.62 ccm (0°, 760 mm). Ber. für C₄₀H₇₄(OH)₄ 6.56 ccm.

Aus der methylalkohol.-alkal. Mutterlauge des Viola-xanthins kann durch Extraktion mit Äther ein weiterer, bisher noch nicht krystallisierender Lipochrom-Farbstoff gewonnen werden. Er macht schätzungsweise 20% des Viola-xanthins aus. Seine Absorptionsbanden in Schwefelkohlenstoff liegen etwa bei 496, 465 und 436.5 μ. Aus der Lösung in Äther wird dieser Farbstoff schon durch 3-proz. Salzsäure mit blauer Farbe aufgenommen.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft sprechen wir für die Überlassung von Apparaten unseren aufrichtigen Dank aus.