

III. Gewinnung eines aktiven trocknen Präparats aus den Blättern der Futterrübe.

Die Blätter der Futterrübe wurden in einer Fleischhackmaschine zerkleinert und dann bei 35° getrocknet. Nach dem Zerreiben zu feinstem Pulver wurde das erhaltene Produkt 3 Stdn. bei 35° maceriert (200 ccm Wasser für je 35 g trockner Blätter). Der erhaltene Saft wurde abfiltriert (gelblicher Saft: 100 ccm), auf 0° abgekühlt und daraufhin in einer Menge von 400 ccm mit 96-proz. Äthylalkohol, der zuvor auf -20° abgekühlt war, ausgefällt. Das Sediment wurde rasch zentrifugiert, mit absol. Alkohol gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Ausbeute 1.17 g.

Während 1 g des Ausgangsmaterials — der trocknen Blätter — eine Aktivität = 35 zeigte, war die Aktivität des von uns erhaltenen Präparats = 380 (0.1 g des Präparats ergab eine Aktivität = 38).

212. Richard Kuhn und Edgar Lederer: Zerlegung des Carotins in seine Komponenten. (Über das Vitamin des Wachstums, I. Mitteil.)

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung Heidelberg, Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 18. März 1931.)

Das Carotin der gelben Möhre stellt, wie wir gefunden haben, keine einheitliche Substanz dar¹⁾. Zu dieser Erkenntnis gelangten wir durch die polarimetrische Bestimmung des Drehungsvermögens von mehreren analysenreinen Präparaten, die in Benzol verschieden starke Rechtsdrehung zeigten. Mit Rücksicht auf die bedeutende Absorption der Carotin-Lösungen haben wir auf Vorschlag von Hrn. K. W. Hausser zur Beleuchtung des Polarisations-Apparates eine sehr lichtstarke Quarz-Cadmium-Lampe verwendet. Durch ein Rotfilter wurden alle Linien mit Ausnahme von 643.85 m μ entfernt, so daß die Ablesungen bei streng monochromatischer Strahlung erfolgten. Mit dieser Anordnung²⁾ lassen sich bequem e konzentrierte Carotin-Lösungen untersuchen, daß ein Präparat von $[\alpha]_{\text{Cd}} = 25^\circ$ die Ablesung eines Winkels von mindestens 0.05° gestattet. Die Genauigkeit ist dabei ähnlich wie bei Polarisation farbloser Lösungen.

Nach Tabelle 1 sind alle aus Karotten gewonnenen Carotin-Fractionen, die untersucht wurden (Präp. 1-7), optisch aktiv. Die optische Aktivität ließ sich durch wiederholte fraktionierte Krystallisationen aus Benzol-Methanol und durch Krystallisationen aus Petroläther unter Stickstoff³⁾ allmählich erniedrigen, aber nicht zum Verschwinden bringen. Das am schwersten lösliche, 8-mal umkrystallisierte Präparat 1 zeigte noch $[\alpha]_{\text{Cd}}^{20} = +25^\circ$. In den Mutterlaugen reichert sich die optisch aktive Komponente langsam an. Das am leichtesten lösliche Präparat, das durch fraktionierte Krystallisationen aus Benzol-Methanol gewonnen wurde (Präp. 5), besitzt $[\alpha]_{\text{Cd}}^{20} = +185^\circ$. Optisch aktiv ist auch das Carotin der British Drug Houses Ltd., London, das neuerdings mehrfach für A-Vitamin-Versuche ver-

¹⁾ R. Kuhn u. E. Lederer, Naturwiss. 19, 306 [1931].

²⁾ R. Kuhn, A. Winterstein u. E. Lederer, Ztschr. physiol. Chem., im Druck [1931]. ³⁾ Nach H. v. Euler, P. Karrer u. M. Rydbom, B. 62, 2445 [1929].

wendet wurde ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +35^{\circ}$, Präp. 7). Ähnliches Drehungsvermögen fanden wir für Carotin aus Vogelbeeren⁴⁾ (Präp. 8), stärkeres für Carotin aus grünen Kastanien-Blättern, nämlich $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +90^{\circ}$ und $+115^{\circ}$ (Präp. 9 und 10). Aus frischem Winter-Spinat und aus lange gelagertem Brennessel-Mehl wurden die nahezu inaktiven Präparate 11 und 12 der Tabelle 1 erhalten.

Tabelle 1: Schmelzpunkte, Elementaranalysen, Absorptionsbanden und Drehungsvermögen von Carotin-Präparaten verschiedenen Ursprungs. Anreicherung der optisch aktiven Komponente durch fraktionierte Krystallisationen.

Präp.-Nr.	Carotin aus:	Schmp. (korr., Berl)	gef. % C (ber. 89.48)	gef. % H (ber. 10.52)	Absorptionsbanden in Schwefelkohlenstoff		$[\alpha]_{\text{D}}^0$ in Benzol
1	Karotten, 1. Fraktion, 8-mal umkryst.	180 —180.5 ⁰	89.30	10.47	520	485.5	+25 ⁰
2	Karotten, aus der 3. Mutterlauge von 1	178 —179 ⁰	89.56	10.54	519	485	+ 50 ⁰
3	Karotten, aus einer Mutterlauge von 2	169.5—170.5 ⁰	89.37	10.58	517	484	+110 ⁰
4	Karotten, 1. Extraktion, 4. Fraktion.....	172 —173 ⁰	89.57	10.54	516.5	483.5	+ 95 ⁰
5	Karotten, aus Mutterlauge d. 2. u. 3. Frakt.	165 —166 ⁰	89.55	10.39	516	482	+185 ⁰
6	Karotten, 2. Extraktion, 1. Fraktion.....	174— 175 ⁰	89.42	10.65	518.5	485	+ 75 ⁰
7	Karotten, British Drug Houses, 2-mal kryst. ...	176.5—177.5 ⁰	89.27	10.45	518	484.5	+ 35 ⁰
8	Vogelbeeren (Sorbus aucuparia), 1. Frakt.	175 —176 ⁰	88.97	10.50	519	485	+ 50 ⁰
9	Kastanienblätter (Aesculus hippocastanum), 1. Frakt.	172.5—173.5 ⁰	89.30	10.64	517.5	483.5	+ 90 ⁰
10	do., 3. Frakt.	165 —166 ⁰	89.37	10.57	517.5	484	+115 ⁰
11	Spinat (Spinacia glabra), 1. Frakt.	181 —182 ⁰	89.34	10.53	520	485	< 5 ⁰
12	Brennesseln (Urtica dioica), 1. Frakt.	181— 182 ⁰	89.33	10.57	520	485	< 5 ⁰

Die Elementaranalysen unserer Präparate hat Hr. H. Roth ausgeführt. Die Schwerpunkte der Absorptionsbanden wurden unter Verwendung eines Blaufilters (Kupferoxyd-Ammoniak) an einem Gitter-Spektroskop nach Löwe-Schumm beobachtet. Dabei wurde als Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff (pro analysi, E. Merck) gewählt, da in diesem die Unterschiede der Absorptionsbanden größer sind als in Hexan, Chloroform u. a. Nach Tabelle 1 sind, den Verschiedenheiten des Drehungsvermögens entsprechend, auch Verschiedenheiten der Absorptionsbanden zu

⁴⁾ Das Vorkommen von Carotin in den Vogelbeeren (Sorbus aucuparia) hat H. Kynlin, Ztschr. physiol. Chem. 163, 229 (1926/27), wahrscheinlich gemacht. Er konnte es aber nicht in krystallisierter Form gewinnen.

beobachten. Je größer das Drehungsvermögen, desto kurzwelliger die Absorptionsbanden. Eine Violett-Verschiebung der ersten Absorptionsbande von $1\ \mu$ (in Schwefelkohlenstoff) entspricht einer Zunahme von $[\alpha]_{C_4}$ um etwa 40° (in Benzol).

Die Angaben früherer Autoren, nach denen Carotin schwach linksdrehend⁵⁾ oder optisch inaktiv⁶⁾ sein sollte, dürften teils durch Beimengung linksdrehender Begleitstoffe (F. Kohl), teils durch zu geringe Konzentration der Carotin-Lösungen bzw. ungenügende Lichtstärke der üblichen Polarisations-Anordnungen (L. N. Bilger, P. Karrer) bedingt sein.

Die Isolierung der optisch aktiven Komponente des Carotins in reinem Zustand gelingt durch fraktionierte Fällung des natürlichen Farbstoff-Gemisches mit Jod und durch fraktionierte Adsorption an Faser-Tonerde. Bei der Darstellung des Carotin-dijodides mit einem Unterschluß von Jod, wie sie im Versuchs-Teil beschrieben wird, fällt vorwiegend inaktives Carotin als Jodid aus. In der Mutterlauge ist das aktive Carotin angereichert. Es kann durch erneute Fällung mit Jod weiter konzentriert werden. Ein durch 2-malige Jod-Fällung dargestelltes Präparat von $[\alpha]_{C_4}^{20} = +325^\circ$ enthielt, wie die chromatographische Analyse und die spektroskopische Prüfung der dabei erhaltenen Fraktionen zeigten, noch etwa 15% optisch inaktives Carotin. Die Reinigung durch Adsorption an Faser-Tonerde führte schließlich nach Entfernung der Adsorptionsschichten, deren Banden in Schwefelkohlenstoff langwelliger als $512\ \mu$ waren, zu einem Kohlenwasserstoff von $[\alpha]_{C_4}^{20} = +380^\circ$. Dieser bei $174-175^\circ$ (korr.) schmelzende Farbstoff ließ sich im Chromatogramm nicht weiter aufteilen. Alle Adsorptionsschichten zeigten nach dem Eluieren in Schwefelkohlenstoff dasselbe Absorptionsspektrum: $511, 478\ \mu$.

Die Isolierung der optisch inaktiven Carotin-Komponente gelingt durch fraktionierte Adsorption schwachdrehender Präparate, Abtrennung der Adsorptionsschichten, deren Absorptionsbanden in CS_2 unter $519\ \mu$ liegen, und Elution mit Methanol-Petroläther. In weniger reinem Zustand ist derselbe Farbstoff durch Zerlegung des Dijodides erhältlich, das bei der Darstellung der optisch aktiven Komponente durch fraktionierte Fällung mit Jod entsteht. In zwei Fällen (Präp. 11 und 12) haben wir die optisch inaktive Komponente in einheitlichem Zustand direkt aus Pflanzenmaterial erhalten, nämlich aus Winter-Spinat und aus altem Brennessel-Mehl. In beiden Fällen deutete das Absorptionsspektrum des in den Mutterlaugen enthaltenen Farbstoffs auf die Anwesenheit von optisch aktivem Carotin. Dieser Befund soll durch Verarbeitung von frischen Brennesseln und von Sommer-Spinat ergänzt werden.

Die optisch-aktive Komponente des Carotins wollen wir α -Carotin, die optisch inaktive β -Carotin benennen. Die bisher als Carotin bezeichneten Präparate stellen wechselnde Gemische von α - und β -Carotin dar, in denen der letztere Farbstoff überwiegt. α - und β -Carotin sind isomere

⁵⁾ F. Kohl, Untersuchungen über das Carotin und seine physiologische Bedeutung in den Pflanzen, Leipzig 1902, Kap. V.

⁶⁾ L. N. Bilger, *Bl. basic research sc.* **3**, 31 [1929]; P. Karrer, A. Helfenstein, H. Wehrli u. A. Wettstein, *Helv. chim. Acta* **13**, 1084 [1930]. An Perhydro-carotin konnten L. Zechmeister u. L. v. Cholnoky, *B.* **61**, 1534 [1928], in Cyclohexan und in Chloroform kein Drehungsvermögen feststellen.

Kohlenwasserstoffe, denen die von R. Willstätter und W. Mieg⁷⁾ aufgestellte Formel $C_{40}H_{56}$ zukommt. In Tabelle 2 sind die wichtigsten Konstanten der beiden Farbstoffe zusammengestellt:

Farbstoff	Schmp. (korr., Berl)	Formel	Absorptionsbanden in Schwefelkohlen- stoff (m μ)		$[\alpha]_{D}^{20}$ in Benzol
α -Carotin	174—175 ⁰	$C_{40}H_{56}$	511	478	+380 ⁰
β -Carotin	181—182 ⁰	$C_{40}H_{56}$	521	485.5	$\pm 0^0$

α -Carotin krystallisiert aus Benzol-Methanol in beiderseitig zugespitzten, flachen Prismen, die vielfach zu Drusen vereinigt sind. Die Krystalle zeigen gerade Auslöschung. In Fig. 1 der Tafel (S. 1356/57) erscheinen die in den Schwingungs-Ebenen der Nicols liegenden Prismen als dunkles Kreuz. β -Carotin krystallisiert aus demselben Lösungsmittel in wesentlich anderen, äußerst charakteristischen Formen (Fig. 2), die Verwachsungs-Drillinge darzustellen scheinen.

Während des Krystallisierens zeigt α -Carotin lebhaften Kupferglanz, nach dem Absaugen sind die Krystalle violett, der methanol-haltigen Form des Luteins vergleichbar. Die Krystalle des β -Carotins besitzen, neben α -Carotin betrachtet, dunkler violette Farbe. Im Verteilungsverhältnis zwischen Hexan und sehr wenig Wasser enthaltendem Methanol konnten wir keinen Unterschied beobachten.

Die Absorptionskurven von α - und β -Carotin wurden von Hrn. K. W. Hausser und Hrn. A. Smakula durch licht-elektrische Photometrie der Lösungen in Schwefelkohlenstoff gemessen. Die Absorptionskonstanten

$$\kappa = (2.30/c.d) \log_{10} I_0/I,$$

worin c die Konzentration der Lösungen in Mol/Liter und d die Dicke der Cuvette in Zentimeter angibt, betragen für die Maxima:

$$\begin{aligned} \alpha\text{-Carotin } \kappa &= 26.4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ für } \lambda = 511.0 \text{ m}\mu \\ &\kappa = 28.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ für } \lambda = 478.0 \text{ m}\mu \\ \beta\text{-Carotin } \kappa &= 27.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ für } \lambda = 521.0 \text{ m}\mu \\ &\kappa = 30.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ für } \lambda = 485.5 \text{ m}\mu \end{aligned}$$

Colorimetrisch fand Hr. H. Brockmann für die Farbstärken in Benzol α -Carotin zu β -Carotin = 1 : 1.27, wobei die etwas verschiedenen Nuancen störten.

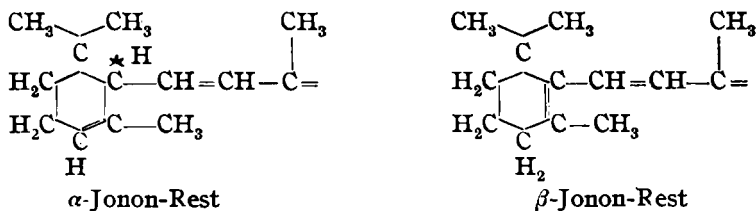
Die von P. Karrer⁸⁾ vertretene Konstitutionsformel des Carotins, der sich R. Pummerer⁹⁾ anschließt, gründet sich auf die Annahme, daß Carotin optisch inaktiv ist und besitzt demgemäß kein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Diese Formel, in der zwei β -Jonon-Reste die Enden einer dehydrierten Kette von Isopren-Resten bilden, könnte dem β -Carotin zukommen. Im α -Carotin sind vermutlich die Enden der Polyenkette durch α -Jonon-Ringe besetzt, deren asymmetrische Kohlenstoffatome die optische Aktivität des Kohlenwasserstoffs bedingen. Die kurzwelligere Ab-

⁷⁾ A. 355, 1 (1907).

⁸⁾ P. Karrer, A. Helfenstein, H. Wehrli u. A. Wettstein, Helv. chim. Acta 13, 1084 [1930].

⁹⁾ R. Pummerer, L. Rebmann u. W. Reindel, B. 64, 492 (1931).

sorption wäre durch Unterbrechung der Konjugation verständlich. Das natürliche α -Jonon ist wie α -Carotin rechtsdrehend.



Die Betrachtungen über die Konstitution des Carotins verlangen nach neuen Grundlagen, die durch Versuche mit den einheitlichen Komponenten beizubringen sein werden. Wir haben nach einem dritten Carotin gesucht, dessen Drehungsvermögen und Absorptionsbanden zwischen den Werten für α - und β -Carotin liegen, ohne bisher die Existenz eines solchen Farbstoffes beweisen zu können.

Die Unterschiede zwischen α - und β -Carotin, die wir gefunden haben, erinnern an die Unterschiede, die zwischen Lutein und Zeaxanthin bekannt sind²⁾. Es wird zu prüfen sein, ob in den beiden neuen Carotinen die Stamm-Kohlenwasserstoffe der beiden Xanthophylle $\text{C}_{40}\text{H}_{58}\text{O}_2$ vorliegen, wie es die Schmelzpunkte und Löslichkeiten, die Drehungswerte und Absorptionskurven vermuten lassen.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft sprechen wir für die Unterstützung unserer Arbeit den besten Dank aus.

Beschreibung der Versuche.

Gewinnung der Carotin-Fractionen aus *Daucus carota*¹⁰⁾.

10 kg Karotten-Schnitzel von C. H. Knorr A.-G. wurden 24 Stdn. bei 45° getrocknet und in der Kugelmühle fein gemahlen. Zur Vor-extraktion wurde mit 15 l Methanol 24 Stdn. geschüttelt. Nach scharfem Abpressen extrahierten wir das Carotin durch Schütteln mit 15 l Petroläther (Sdp. 30–50°). Der Rückstand wurde auf der Nutsche mit mehreren Litern Petroläther gewaschen, dann durch längeres Schütteln mit frischem Petroläther erschöpft (2. Extraktion).

Der erste Extrakt wurde in Mengen von 2 l auf dem Wasserbade im Kohlensäure-Strom auf etwa $\frac{1}{10}$ des Volumens eingeeengt, worauf beim Erkalten 3 g Carotin in glitzernden Blättchen auskrystallisierten (1. Fraktion). Zur Entfernung eines schwer löslichen, farblosen, optisch inaktiven Begleiters wurde dieses Präparat in heißem Benzin (Sdp. 70–80°) gelöst, filtriert und das Carotin durch Abkühlen und Zusatz von Methanol ausgefällt. Darauf krystallisierten wir 4-mal durch Lösen in warmem Benzol und vorsichtigen Zusatz von warmem Methanol um. Das bereits analysenreine Carotin-Gemisch (Schmp. 178–179°) wurde noch 3-mal nach der Vorschrift von H. v. Euler, P. Karrer und M. Rydholm¹¹⁾ aus viel Petroläther unter Stickstoff umkrystallisiert (Präp. 1 der Tab. 1), wobei die Aus-

¹⁰⁾ vergl. H. H. Escher, Promotionsarbeit, Eidgen. Techn. Hochschule Zürich, 1909.

¹¹⁾ B. 62, 2445 [1929].

beute auf 50 mg zurückging. Präp. 1: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = (+0.05^{\circ} \times 100) : (0.094 \times 2) = +25^{\circ}$.

Präparat 2 wurde aus der Mutterlauge gewonnen, die bei der ersten Krystallisation nach H. v. Euler, P. Karrer und M. Rydbom abfiel (60 mg). Präparat 3 erhielten wir aus der Mutterlauge von 2 durch Einengen und 2-maliges Umkrystallisieren (10 mg).

$$\text{Präp. 2: } [\alpha]_{\text{D}}^{20} = (+0.09^{\circ} \times 100) : (0.094 \times 2) = +50^{\circ},$$

$$\text{Präp. 3: } [\alpha]_{\text{D}}^{20} = (+0.19^{\circ} \times 100) : (0.084 \times 2) = +110^{\circ}.$$

Die Mutterlauge von Fraktion 1 gab nach Versetzen mit Methanol und Kühlung auf -20° 2.5 g Carotin (2. Fraktion). Durch weiteren Zusatz von Methanol wurde eine 3. Fraktion (1.5 g) erzielt, durch Einengen des Filtrates Fraktion 4 (1.0 g), aus der durch 2-malige Krystallisation (Benzol-Methanol) das Präparat 4 der Tabelle 1 hervorging.

$$\text{Präp. 4: } [\alpha]_{\text{D}}^{20} = (+0.16^{\circ} \times 100) : (0.084 \times 2) = +95^{\circ}.$$

Präparat 5 (aus der 2. Extraktion) war durch 2-maliges Umkrystallisieren der 1. Fraktion (150 mg) gewonnen.

$$\text{Präp. 5: } [\alpha]_{\text{D}}^{20} = (+0.14^{\circ} \times 100) : (0.090 \times 2) = +75^{\circ}.$$

Die Fraktionen 2 und 3 wurden vereinigt und 2-mal umkrystallisiert. Der in der zweiten Mutterlauge enthaltene Farbstoff wurde durch Einengen zum Teil abgeschieden. Die Mutterlauge dieser Krystallisation lieferte Präparat 5:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{18} = (+0.33^{\circ} \times 100) : (0.088 \times 2) = +185^{\circ}.$$

Das von den British Drug Houses Ltd., London, bezogene Carotin „melting point 174° “ schmolz bei etwa 168° und enthielt nach colorimetrischem Vergleich nur etwa 55% Farbstoff. Durch 2-maliges Umkrystallisieren wurde daraus Präparat 7 erhalten:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = (+0.06^{\circ} \times 100) : (0.086 \times 2) = +35^{\circ}.$$

Carotin aus den Beeren von *Sorbus aucuparia*.

50 kg frische Vogelbeeren (Ernte September 1930) blieben 14 Tage unter Methanol stehen, wobei fast nur Anthocyan in Lösung ging. Die abgepressten Beeren (14 kg) extrahierten wir 3-mal mit je 6 l Aceton. Nach dem Überführen des Carotins in Petroläther wurde verseift und mit 90-proz. Methanol ausgeschüttelt, das nur wenig Farbstoff aufnahm. Nach gründlichem Waschen mit Wasser und Trocknen über Natriumsulfat wurde stark eingengt und das Carotin durch Methanol gefällt (150 mg vom Schmp. 169 bis 170°). Durch 3-maliges Umkrystallisieren aus Benzol-Methanol wurde Präparat 8 der Tabelle 1 erhalten.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = (+0.11^{\circ} \times 100) : (0.104 \times 2) = +50^{\circ}.$$

Die Carotine aus grünen Laubblättern

wurden nach R. Willstätter und W. Mieg¹³⁾ gewonnen. Die Blätter von *Aesculus hippocastanum* und von *Urtica dioica* hatten in gemahlenem Zustand schon 6 Monate gelagert. Zur Darstellung des Carotins aus *Spinacia glabra* diente frischer Winter-Spinat. Präp. 9 (aus Kastanie):

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = (+0.16^{\circ} \times 100) : (0.086 \times 2) = +90^{\circ}.$$

¹³⁾ A. 355, 1 [1907].

Durch Erwärmen des rohen Carotins mit Methanol ging ein Teil in Lösung. Nach längerem Stehen schieden sich Krystalle aus, die durch Umlösen Präp. 10 lieferten:

$$[\alpha]_{\text{Cd}}^{18} = (+0.18^{\circ} \times 100) : (0.078 \times 2) = +115^{\circ}.$$

Präp. 11 (aus Spinat): $[\alpha]_{\text{Cd}}^{20} = (\pm 0.00^{\circ} \times 100) : (0.082 \times 2) \leq 5^{\circ}$.

Präp. 12 (aus Brennesseln): $[\alpha]_{\text{Cd}}^{20} = (\pm 0.00^{\circ} \times 100) : (0.086 \times 2) \leq 5^{\circ}$.

Die letzte Mutterlauge von Präparat 11 zeigte die Banden 512, 480 μ , die letzte Mutterlauge von Präp. 12 die Banden 511, 478 μ (in Schwefelkohlenstoff), welche für das Vorhandensein von α -Carotin sprechen.

Fraktionierung des Carotins; Darstellung von α -Carotin.

1. Durch Schütteln mit Methanol: 4 g Carotin, 2. und 3. Fraktion aus Karotten, $[\alpha]_{\text{Cd}}^{18} = (+0.17^{\circ} \times 100) : (0.104 \times 2) = +82^{\circ}$, wurden mit 500 ccm Methanol 20 Stdn. geschüttelt. Der in Lösung gegangene Farbstoff (5–10 mg) zeigte in Schwefelkohlenstoff: 513, 481, 448 μ . In krystallisiertem Zustand erhielten wir 2 mg Carotin von $[\alpha]_{\text{Cd}}^{20} = (+0.30^{\circ} \times 100) : (0.33 \times 0.5) = +180^{\circ}$.

2. Durch fraktionierte Fällung mit Jod: 0.48 g Carotin (4. Fraktion aus Karotten, $[\alpha]_{\text{Cd}}^{18} = (+0.16^{\circ} \times 100) : (0.086 \times 2) = +93^{\circ}$, wurden in 400 ccm Benzin (Sdp. 70–80°) gelöst, auf -15° abgekühlt und eine Lösung von 0.18 g Jod (80% der für das Dijodid berechneten Menge) in 45 ccm Benzin (-15°) in dünnem Strahl unter Umschütteln zugegossen. Das ausgefallene β -Carotin-dijodid wurde rasch abfiltriert und mit Benzin gut gewaschen. Das Filtrat schüttelten wir mit etwas Thiosulfat-Lösung und verdampften im Vakuum zur Trockne. Durch 2-malige Krystallisation des Rückstandes erhielten wir 80 mg kupferglänzende Krystalle: 513.5, 480.5 μ (CS₂) und $[\alpha]_{\text{Cd}}^{18} = (+0.45^{\circ} \times 100) : (0.104 \times 2) = +215^{\circ}$.

Dieses Präparat wurde in 40 ccm Benzin gelöst und mit 20 mg Jod (50%) in der beschriebenen Weise erneut gefällt. Der im Filtrat des Dijodids enthaltene Kohlenwasserstoff wurde 4-mal aus Benzol-Methanol umkrystallisiert. Wir erhielten 20 mg α -Carotin vom Schmp. 170–170.5° (korr.).

3.029 mg Sbst.: 9.935 mg CO₂, 2.85 mg H₂O.

C₄₀H₅₆. Ber. C 89.48, H 10.52. Gef. C 89.46, H 10.53.

Absorptionsbanden in Schwefelkohlenstoff: 511.5, 478, 448 μ .

$[\alpha]_{\text{Cd}}^{18} = (+0.44^{\circ} \times 100) : (0.068 \times 2) = +325^{\circ}$ (Benzol).

Bei Wiederholung der Darstellung, unter etwas abgeänderten Bedingungen, erhielten wir 10 mg α -Carotin vom Schmp. 170–170.5° (korr.).

2.841 mg Sbst.: 9.30 mg CO₂, 2.70 mg H₂O.

C₄₀H₅₆. Ber. C 89.48, H 10.52. Gef. C 89.28, H 10.63.

Absorptionsbanden in Schwefelkohlenstoff: 511.5, 478, 448 μ .

$[\alpha]_{\text{Cd}}^{20} = (+0.37^{\circ} \times 100) : (0.058 \times 2) = +320^{\circ}$ (Benzol).

3. Durch fraktionierte Adsorption: 0.5 mg Carotin aus Karotten (Präparat 4) wurden in 5 ccm Benzin (Sdp. 70–80°) gelöst und durch eine Säule (1 cm Durchmesser) von Faser-Tonerde (nach Wislicenus, E. Merck) gesaugt¹³). Es wurde solange mit Benzin nachgewaschen, bis die Farbzone 2–3 cm breit war. Die oberste und unterste Schicht dieser

¹³) Zur Ausführung der Chromatogramme siehe R. Kuhn, A. Winterstein u. E. Lederer, Ztschr. physiol. Chem., im Druck [1931].



Fig. 1. α -Carotin aus Benzol-Methanol.
225-fach, zwischen gekreuzten Nicols.

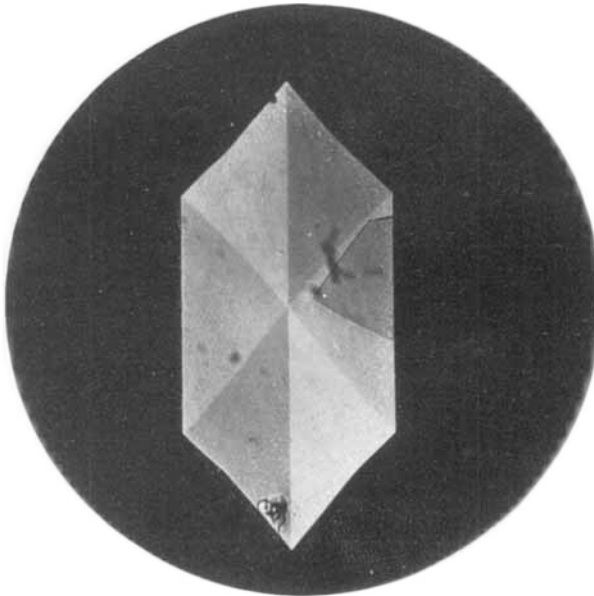


Fig. 2. β -Carotin aus Benzol-Methanol.
225-fach, zwischen gekreuzten Nicols.

R. Kuhn und E. Lederer, B. 64, 1349 [1931].

Zone (je 3 mm) wurden abgehoben und durch Schütteln mit 90-proz. Methanol + Petroläther eluiert. Die Absorptionsspektren in Schwefelkohlenstoff zeigten, daß eine weitgehende Trennung von α - und β -Carotin erzielt war:

oberste Schicht (β -Carotin): 520, 485 $m\mu$,
 unterste Schicht (α -Carotin): 513, 480 $m\mu$.

Durch fraktionierte Adsorption des α -Carotin-Präparates von $[\alpha]_{\text{Cd}}^{18} = +325^{\circ}$ wurde dessen Einheitlichkeit geprüft. Wir adsorbierten an Faser-Tonerde und zerlegten die Farbzone in 17 Schichten von 1–2 mm Dicke. Nach dem Eluieren mit 90-proz. Methanol + Petroläther beobachteten wir in Schwefelkohlenstoff folgende Absorptionsbanden:

1. Schicht ..	516.5, 483.0 $m\mu$.	11. Schicht ..	512.0, 479.0 $m\mu$.
3. „ ..	516.0, 483.0 „	13. „ ..	512.0, 478.0 „
5. „ ..	514.0, 481.0 „	15. „ ..	511.0, 477.0 „
7. „ ..	513.5, 480.5 „	17. „ ..	511.0, 477.0 „
9. „ ..	513.0, 480.0 „		

Nach colorimetrischem Vergleich, den Hr. H. Brockmann ausgeführt hat, enthielten die Schichten 10–17 3.5-mal soviel Farbstoff wie die Schichten 1–9. Daraus läßt sich der Gehalt an β -Carotin für das untersuchte α -Carotin-Präparat auf etwa 15% schätzen.

Zur präparativen Reinigung des α -Carotins lösten wir 10 mg in 40 ccm Benzin (Sdp. 70–80°) und adsorbierten in einer Säule von 20 g Faser-Tonerde (2.5 cm Durchmesser, 20 cm Länge). Die Farbzone begann, nach dem Waschen mit mehr als 100 ccm Benzin, 4 cm unter der Oberfläche und war 7 cm tief. Die oberen Teile der Zone, deren Farbstoff in CS_2 eine Absorption zeigte, die langwelliger als 512 $m\mu$ war, wurden entfernt und der Rest des nunmehr reinen α -Carotins (etwa 80%) mit 90-proz. Methanol und Petroläther eluiert. Bei nochmaliger Adsorption dieses Präparates gelang es nicht mehr, eine Differenzierung des Farbstoffes zu erreichen. Nach 1-maliger Krystallisation aus Benzol-Methanol wurden violette, glänzende Krystalle (Fig. 1 der Tafel) vom Schmp. 174–175° erhalten.

$$[\alpha]_{\text{Cd}}^{18} = (+0.32^{\circ} \times 100) : (0.042 \times 2) = +380^{\circ}.$$

2.137 mg Sbst.: 7.005 mg CO_2 , 2.00 mg H_2O .

$\text{C}_{40}\text{H}_{56}$. Ber. C 89.48, H 10.52. Gef. C 89.43, H 10.74.

Zur Verteilung von α - und β -Carotin in der Karotte.

Nach einer Angabe von M. Tswett¹⁴⁾ sollte der Farbstoff aus dem Innern der Karotte kurzwelligere Absorptionsbanden zeigen als im äußeren Teil. Wir hielten es für möglich, daß dieser Unterschied durch eine ungleiche Verteilung der Carotin-Komponenten bedingt sei, und stellten folgenden Versuch an: 4 Karotten wurden in 3 annähernd gleich große, konzentrische Schichten zerlegt. Die innere und äußere (viel farbstoff-reichere) Schicht wurde mit Aceton, dann mit Petroläther extrahiert. Nach dem Überführen in Schwefelkohlenstoff beobachteten wir folgende Absorptionsbanden:

Aceton-Extrakt innen: 517.5, 484, außen: 518.5, 484,

Petroläther-Extrakt innen: 518, 483, außen: 518.5, 483.

¹⁴⁾ Experimentelle und kritische Untersuchung über die physikalisch-chemische Konstitution des Chlorophyll-Kernes, S. 222.

Danach ist in den untersuchten Karotten die Verteilung von α - und β -Carotin im inneren und äußeren Teil nicht wesentlich verschieden. Bei diesem Vergleich ist zu berücksichtigen, daß nach Beobachtungen von H. v. Euler und E. Nordenson¹⁸⁾ auch Xanthophyll in der Karotte vorkommt.

213. A. Wohl und E. Wertyporoch: Zur Kenntnis der Friedel-Craftsschen Reaktion.

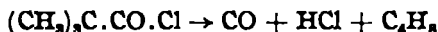
[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 21. März 1931.)

Wie bei den meisten Reaktionen der organischen Chemie, kann man auch bei den Kondensationen, die durch Aluminiumchlorid herbeigeführt werden, als primären Vorgang eine molekulare Aneinanderlagerung der Reaktions-Komponenten ansehen. Mit dieser Auffassung stimmt die Darstellung von Böeseken¹⁾ überein, der die Einwirkung von Chloroform auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid untersucht hat. Er nimmt ein Additionsprodukt der Halogenverbindung mit dem Aluminiumchlorid an, das dann mit dem Kohlenwasserstoff unter Salzsäure-Abspaltung reagiert. Ebenso Steele²⁾, der aus Toluol und Benzoylchlorid bzw. Benzylchlorid Phenyl-tolyl-keton bzw. Phenyl-tolyl-methan dargestellt hat.

Daß in solchen Fällen das Aluminiumchlorid nicht katalytisch, sondern in stöchiometrischen Mengen wirkt, wird von Schmidlin und Lang³⁾ zutreffend auf die Bindung des Aluminiumchlorids als stabile Verbindung an das Endprodukt zurückgeführt, so daß Schaarschmidt⁴⁾ und auch Böeseken⁵⁾ von einer Vergiftung des Katalysators durch das Endprodukt sprechen, die sich auch in anderen Fällen durch stabile Bindung an Säurechlorid oder an Nitro-benzol (Schaarschmidt⁶⁾ zeigt. Prins⁷⁾ weist auf die daraus folgende Abtönungs-Möglichkeit der Katalysator-Wirkung hin und vergleicht Aluminiumchlorid bei Gegenwart von Nitro-benzol mit Zinkchlorid oder Schwefelsäure, jedes für sich.

Daß die Überführung der Halogenverbindung in das Aluminiumchlorid-Derivat in der Tat eine Lockerung des Atomgefüges bedeuten kann, hat Böeseken⁸⁾ an dem Beispiel der Aluminiumchlorid-Verbindung des Trimethyl-essigsäurechlorids gezeigt, das dabei leicht entsprechend der Gleichung:



¹⁸⁾ Ztschr. physiol. Chem. **56**, 223 [1908]; weitere Angaben über begleitende Farbstoffe bei V. Lubimenko, Mem. Acad. imp. Sciences, **33**, 8, Petrograd 1916; H. Kyllu, Ztschr. physiol. Chem. **163**, 229 [1926/27].

¹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **19**, 19 [1900], **20**, 102 [1901], **22**, 301 [1903]; C. **1900**, I 756, **1901**, I 1263, **1903**, II 202.

²⁾ Proceed. Chem. Soc. London, **19**, 209; C. **1904**, I 58.

³⁾ B. **45**, 902 [1912]; C. **1912**, I 1770.

⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. **37**, 286 [1924]; C. **1924**, I 625.

⁵⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **45**, 458 [1926]; C. **1926**, II 1925.

⁶⁾ Ztschr. angew. Chem. **37**, 287 [1924].

⁷⁾ Chem. Weekblad **24**, 615ff. [1927]; Bouveault, Bull. Soc. chim. France [3] **15**, 1014 [1896], **17**, 363, 940 [1897]; Scholl u. Neovins, B. **44**, 1075 [1911].

⁸⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **29**, 85; C. **1910**, I 1501. Vergl. auch Wolfenstein, B. **48**, 2043 [1915]; v. Braun B. **60**, 2559 [1927]; Lotos **76**, 351 [1928].