

## 25. L. Zechmeister, L. v. Cholnoky und V. Vrabély: Zur Bestimmung der Doppelbindungen im Carotin-Molekül.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Pécs, Ungarn.]

(Eingegangen am 24. Dezember 1932.)

Vor etwa 5 Jahren haben wir die Beobachtung gemacht, daß Carotin,  $C_{40}H_{56}$ , unter der Einwirkung von katalytisch erregtem Wasserstoff 22 H-Atome bindet und in einen farblosen Perhydro-Körper  $C_{40}H_{78}$  übergeht<sup>1)</sup>. Das Ergebnis dieses Hydrierversuches, nämlich die Anwesenheit von 11 Doppelbindungen, wurde unseres Wissens bis vor kurzem von keiner Seite angezweifelt. Nun erschien aber eine Abhandlung von J. H. C. Smith<sup>2)</sup>, in welcher an Hand eines umfangreichen experimentellen Materials gefolgert wird, daß Carotin zur Aufnahme von nur 10 Molen Wasserstoff befähigt sei. Smith hält unser Ergebnis für korrektur-bedürftig und meint, daß die gefundene Wasserstoff-Zahl durch die Tension des angewandten Cyclohexans erhöht wurde.

Diesem Standpunkt soll zunächst die Tatsache entgegengestellt werden, daß sich die Identität der ungesättigten Systeme im Carotin- bzw. Xanthophyll-Molekül schon vor längerer Zeit beweisen ließ, nämlich durch Aufnahme der beiden colorimetrischen Hydrierungskurven<sup>3)</sup>. Bei der Perhydrierung des Xanthophylls diente nun Eisessig als Lösungsmittel, bei welchem Störungen der erwähnten Art ausgeschlossen sind, und dennoch addierte das Xanthophyll 11 Mole Wasserstoff. Selbst wenn man die beiden Hydroxyle in Betracht zieht, wird man nicht zur Annahme berechtigt sein, daß das farbstärkere Carotin weniger Lücken-Bindungen besitzt. Immerhin regte die sorgfältige Arbeit von Smith neue Versuche an, und es war naheliegend, auch den Kohlenwasserstoff in Eisessig zu hydrieren.

Carotin löst sich kaum in kaltem Eisessig, doch gelingt die Hydrierung der Suspension ohne besondere Schwierigkeiten. Zunächst sättigen wir den Platin-Mohr unter Eisessig mit Wasserstoff, führen nach erreichter Volumkonstanz den dünnen Carotin-Eisessig-Brei ein, spülen mit dem Lösungsmittel nach und hydrieren in dem früher abgebildeten Kolben mit Seiten-Ansatz<sup>4)</sup>. Der mögliche Einwand, daß der Wasserstoff-Gehalt der Kontaktsubstanz durch die Anwesenheit des Polyens verschoben werden könnte, ist durch die Beobachtung hinfällig geworden, daß die Variation des Mengen-Verhältnisses Farbstoff/Katalysator, ferner der Ersatz des Platin-Mohrs durch Palladium nichts an den Resultaten ändert. Naturgemäß ist die Reaktionsdauer solcher, in heterogener Phase durchgeführter Reduktionen beträchtlich, und man muß je nach den Bedingungen  $\frac{1}{2}$ —2 Tage warten, bis die letzten glitzernden Blättchen verschwunden sind. Der Endpunkt ist jedoch scharf, und der gemessene Gasverbrauch entspricht genau 22 H-Atomen. Dies gilt sowohl für Paprika-( $\beta$ ), als auch für Rüben-Carotin ( $\beta + \alpha$ ). Die weiter unten mitgeteilten Versuche zeigen also 11 Doppelbindungen an, in Übereinstimmung mit unserem früheren Befunde und mit einer neuen, kurzen Angabe von P. Karrer, K. Schöpp und R. Morf<sup>5)</sup>.

Würde hingegen die Ansicht von Smith zu Recht bestehen, so müßte auf Grund der Carotin-Formel von R. Willstätter und W. Mieg<sup>6)</sup> für den

<sup>1)</sup> B. **61**, 566 [1928].

<sup>2)</sup> Journ. biol. Chem. **96**, 35 [1932].

<sup>3)</sup> B. **61**, 2003 [1928]; mit P. Tuzson.

<sup>4)</sup> B. **61**, 1538 [1928].

<sup>5)</sup> Helv. chim. Acta **15**, 1158 [1932], sowie **14**, 623, [1931]. <sup>6)</sup> A. **355**, 1 [1907].

Perhydro-Körper das Symbol  $C_{40}H_{56} + 20 H = C_{40}H_{76}$  und nicht der von uns vorgeschlagene Ausdruck  $C_{40}H_{78}$  gelten. Das durchreduzierte Carotin wäre also um 6 H-Atome ärmer als ein entsprechendes Paraffin  $C_{40}H_{82}$ , und sowohl das perhydrierte als auch das native Pigment müßten 3 Kohlenstoffringe enthalten. Im Hinblick auf den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse auf diesem Gebiete und namentlich auf die von der Karrerschen Schule isolierten Abbauprodukte<sup>7)</sup> läßt sich aber ein drittes Ringsystem im Strukturbild des Carotins nicht unterbringen.

Wenn wir die Anzahl der Doppelbindungen als endgültig bestimmt betrachten, so bleiben immerhin Fragen offen, die Verlauf und Störungen dieser Hydrierung betreffen. Denn es ist auch uns wiederholt vorgekommen, daß z. B. bei der Anwendung von Menthan oder Dekalin als Lösungsmittel der Wasserstoff-Verbrauch nicht wesentlich über 10 H<sub>2</sub> zu treiben war. Das Resultat ließ sich durch Überführung der Substanz in Eisessig und Weiterreduktion in einigen Fällen langsam verbessern. Möglicherweise spielen unter bestimmten Bedingungen (mehr oder weniger umkehrbare) Cyclisierungs-Vorgänge bei der Carotin-Hydrierung mit<sup>8)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

Der Platin- bzw. Palladium-Mohr wurde nach R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz<sup>9)</sup> bereitet. Eisessig: puriss. (Schuchardt). Das Carotin wurde teils aus Petroläther-Alkohol, dann aus Benzol-Methanol, teils nur aus Benzol-Holzgeist öfters umkrystallisiert und zeigte die richtige Zusammensetzung, z. B.:

0.1575 g Sbst.: 0.5165 g CO<sub>2</sub>, 0.1470 g H<sub>2</sub>O.

$C_{40}H_{56}$ . Ber. C 89.48, H 10.52. Gef. C 89.44, H 10.44.

Als Beispiele seien 4 Versuche angeführt: a) 0.4833 g Carotin (aus Paprika), 1.5 g Palladium-Mohr, 170 ccm Eisessig. Stand des Gasbehälters vor der Hydrierung: 725 ccm bei 21<sup>o</sup>, 753 mm, korr.<sup>10)</sup> 732 mm, also 648.5 ccm (0<sup>o</sup>, 760 mm). Konstantes Endvolumen nach 40 Stdn.: 478 ccm (21<sup>o</sup>, 749 mm, korr. 728 mm), entspr. 425 ccm (0<sup>o</sup>, 760 mm). Gef. verbraucht 223.5 ccm (Normalvol.), ber. für 11 Doppelbindungen 222.3 ccm Wasserstoff. — b) 0.5096 g Carotin (aus Paprika), 1.5 g Platin, 175 ccm Eisessig. Anfangspunkt: 742.5 ccm (19<sup>o</sup>, 748 mm, korr. 729 mm), also 666 ccm (0<sup>o</sup>, 760 mm); Endpunkt nach 20 Stdn.: 474 ccm (17<sup>o</sup>, 752 mm, korr. 735 mm) bzw. 431.5 ccm (Normalvol.). Verbrauch: gef. 234.5 ccm, ber. 234.4 ccm (0<sup>o</sup>, 760 mm). — c) 0.5572 g Carotin (aus der Mohrrübe), 1.5 g Platin, 200 ccm Eisessig. Anfangspunkt: 701 ccm (18<sup>o</sup>, 751 mm, korr. 733 mm) = 634 ccm (0<sup>o</sup>, 760 mm); Endpunkt nach 46 Stdn.: 414 ccm (16<sup>o</sup>, 753 mm, korr. 737 mm) = 379 ccm (0<sup>o</sup>, 760 mm). Aufgenommen: 255 ccm statt ber. 256.5 ccm (0<sup>o</sup>, 760 mm). — d) 0.4949 g Carotin (aus der Mohrrübe), 2.5 g Platin, 180 ccm Eisessig. Anfangspunkt: 634.5 ccm (22<sup>o</sup>, 768 mm, korr. 745.5 mm) = 576 ccm (0<sup>o</sup>, 760 mm); Endpunkt nach 20 Stdn.: 380 ccm (16<sup>o</sup>, 767 mm, korr. 751 mm) = 354.5 ccm (0<sup>o</sup>, 760 mm). Wasserstoff-Verbrauch: gef. 221.5 ccm (0<sup>o</sup>, 760 mm), ber. 227.5 ccm.

Ergebnis. Für Carotin aus *Capsicum annum*: Gef. 11.06, 11.00 Doppelbindgn.  
 „ „ „ *Daucus carota* ... „ 10.94, 10.70 „

<sup>7)</sup> vergl. z. B. *Helv. chim. Acta* **13**, 1084 [1930], **14**, 833 [1931].

<sup>8)</sup> s. z. B. R. Pummerer u. A. Koch, *A.* **438**, 294, u. zw. 310—311 [1924].

<sup>9)</sup> *B.* **54**, 113 [1921].

<sup>10)</sup> Die Korrektur umfaßt die Barometer-Korrektur und die Wasser-Tension. Zwischen 11<sup>o</sup> und 21<sup>o</sup> wird die Gesamtkorrektur einfach so berechnet, daß man so viele mm vom beobachteten Barometerstand abzieht, als die Temperatur Celsiusgrade beträgt; vergl. *Chem.-Ztg.* **52**, 887 [1928].