

276. Richard Kuhn und Hans Brockmann: Über das β -Oxy-carotin.

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

(Eingegangen am 2. Juli 1934.)

Anlässlich des systematischen Abbaus des β -Carotins¹⁾ sind uns größere Mengen des schon früher beschriebenen²⁾ β -Oxy-carotins (Schmp. 184°; Absorptionsbanden in Benzin: 478, 448, 420 m μ) in die Hände gefallen. Die unter Vorbehalt³⁾ angenommene Bruttoformel $C_{40}H_{58}O_3$ war für ein Produkt der Chromsäure-Oxydation von $C_{40}H_{56}$ wenig wahrscheinlich, die theoretischen Werte der Elementaranalyse waren überdies durch einen Rechenfehler⁴⁾ entstellt. Da das β -Oxy-carotin durch gute Wachstumswirkung an A-vitamin-frei ernährten Ratten ausgezeichnet ist²⁾, schien es uns wichtig, die Frage nach seiner elementaren Zusammensetzung zu klären.

Nach den folgenden Elementaranalysen kommt dem β -Oxy-carotin die Formel $C_{40}H_{56}O_2$ zu, wonach es mit Lutein, Zea-xanthin und Semi- β -carotinon isomer ist. Der Farbstoff hält jedoch bei Krystallisation aus Benzol-Methanol hartnäckig Krystall-Methanol zurück, das kaum ohne Zersetzung völlig entfernt werden kann. Maßgebend sind daher im vorliegenden Fall Elementaranalysen des methanol-haltigen β -Oxy-carotins, bei denen gleichzeitig mit der C-H-Bestimmung auch der OCH_3 -Gehalt ermittelt wurde.

Unterwirft man β -Oxy-carotin der Einwirkung von Chromsäure (5 O-Atome) so erhält man in derselben Ausbeute wie aus β -Carotin den Aldehyd $C_{27}H_{36}O_3$ (Formel IV bei R. Kuhn und H. Brockmann¹⁾), der sich als Aldehyd des Azafrinons erwiesen hat. Danach ist es wahrscheinlich, daß im β -Oxy-carotin noch 27 C-Atome des β -Carotins unberührt vorliegen und beide O-Atome auf das zweite Jonon-Skelett mit 13 C-Atomen verteilt sind.

Beschreibung der Versuche.

Die Darstellung des β -Oxy-carotins erfolgte in der früher beschriebenen Weise²⁾. Zur Analyse kamen frisch dargestellte Präparate, die 3-mal aus Benzol-Methanol umkrystallisiert und bei 15–20° unter 0.001 mm Hg getrocknet worden waren.

3.936 mg Sbst.: 11.96 mg CO_2 , 3.58 mg H_2O . — 3.688 mg Sbst.: 11.17 mg CO_2 , 3.375 mg H_2O . — 5.570 mg Sbst.: 1.39 mg AgJ.

$C_{40}H_{56}O_2$. Ber. C 84.45, H 9.92.
Gef. „ 82.87, 82.60, „ 10.18, 10.24, CH_3O 3.22.

Gef. für methanol-

freie Sbst. „ 84.44, 84.15, „ 10.10, 10.16.

1) R. Kuhn u. H. Brockmann, B. **67**, 885 [1934].

2) R. Kuhn u. H. Brockmann, B. **65**, 1458 [1932]; Ztschr. physiol. Chem. **213**, 1 [1932]; dort auch Mikro-photographie der schönen rechteckigen Blättchen.

3) a. a. O. S. 1458 und a. a. O. S. 2.

4) Auf diesen haben P. Karrer, U. Solmssen u. O. Walker, Helv. chim. Acta **17**, 417 [1934], Fußnote S. 418, in dankenswerter Weise aufmerksam gemacht. Die von uns angegebene Formel lautete allerdings nicht, wie diese Autoren angeben, $C_{40}H_{76}O_3$, sondern $C_{40}H_{58}O_3$.

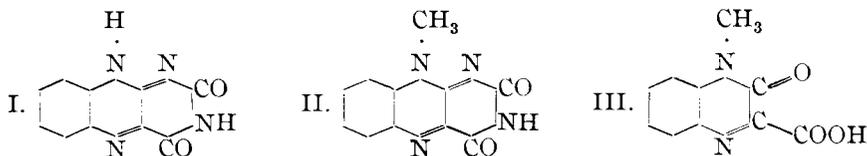
Abbau zum Aldehyd $C_{27}H_{36}O_3$.

Von einer Lösung, die 138 mg β -Oxy-carotin in 100 ccm Benzol enthielt, wurden je 10 ccm mit 25 ccm Eisessig vermischt und mit 2.4 ccm $n/_{10}$ -Chromsäure (entspr. etwa 5 O-Atomen) unter kräftigem Rühren oxydiert. Das Reaktionsgemisch wurde sofort in Wasser gegossen, das mit Benzol überschichtet war, wobei nach dem Umschütteln der Farbstoff quantitativ in die Benzol-Schicht ging. Die gut gewaschene Benzol-Lösung wurde nach Verdünnen mit der 4-fachen Menge Benzin durch eine Säule von Calciumcarbonat filtriert, an der sich beim Nachwaschen mit einem Benzol-Benzin-Gemisch (1:4) 3 Zonen ausbildeten, eine obere braune, eine mittlere rötliche und die daran anschließende gelbrote Hauptzone. Der Farbstoff der mittleren rötlichen Zone zeigte in Benzin scharfe Absorptionsbanden bei 506 und 470 $m\mu$, die Hauptzone enthielt einen Farbstoff mit Banden bei 461 und 432 $m\mu$ in Benzin. Die obere braune Zone enthielt Zersetzungsprodukte. Die gelbrote Hauptzone wurde mit methanol-haltigem Benzol eluiert und das Eluat im Vakuum verdampft. Der Rückstand wurde 2-mal aus Benzol-Benzin umkrystallisiert, wobei sich glänzende, leuchtend rote Blättchen abschieden, die konstant bei 147° (korr.) schmolzen (Berl-Block, evakuiertes Röhrchen). Der Misch-Schmp. mit dem beim oxydativen Abbau des β -Carotins erhaltenen Aldehyd $C_{27}H_{36}O_3$ lag ebenfalls bei 147° (korr.). Ebenso stimmten die Krystallform und die Lage der Absorptionsbanden bei beiden Substanzen überein.

277. Richard Kuhn und Friedrich Weygand: Synthese des 9-Methyl-*iso*-alloxazins.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg.]
(Eingegangen am 5. Juli 1934.)

Für Lumi-lactoflavin, die Farbstoff-Komponente des gelben Vitamins B_2 , ist von R. Kuhn und H. Rudy²⁾ auf Grund eingehender Abbau-Versuche die Konstitution eines *N*-Methyl-*iso*-alloxazins als naheliegend bezeichnet worden. Nachdem das *iso*-Alloxazin (I) bisher weder als solches, noch in Form von Derivaten bekannt ist, haben wir versucht, die farbige Stammsubstanz des Vitamins B_2 auf einem klaren, durchsichtigen Wege synthetisch darzustellen. Dies ist uns gelungen durch Kondensation von Alloxan mit *N*-Methyl-*o*-phenylendiamin in salzsaurem Lösung³⁾, die in guter Ausbeute zum gesuchten 9-Methyl-*iso*-alloxazin (II) führt.



¹⁾ Vorgetragen im Kolloquium des Kaiser-Wilhelm-Instituts für medizin. Forschung, Heidelberg, am 2. Juli 1934.

²⁾ B. 67 1298 [1934].

³⁾ Die Kondensation der freien Base mit Alloxan, die bereits O. Kühling u. O. Kasselitz, B. 39, 1314 [1906], beschrieben haben, führt nicht zu einem tricyclischen Ringsystem.