

Nach Ansäuern flockt aus der alkalischen Lösung eine in Nadeln kristallisierende Substanz aus. Sie wird abgesaugt (280 mg) und mehrmals aus wäbr. Methanol umgelöst. Schmp. 191—192°.

3.873, 3.870 mg Sbst. 10.64, 10.61 mg CO<sub>2</sub>, 2.94, 2.92 mg H<sub>2</sub>O.

Gef. C 74.92, 74.77, H 8.49, 8.44.

Die Substanz löst sich in Natronlauge, nicht in Sodalösung oder Natriumbicarbonat. Ihre Untersuchung steht noch aus.

Die Ätherlösung der Neutralanteile wird mit Wasser gewaschen und nach Trocknen über eine Säule aus Fasertonerde (nach Brockmann) geschickt. Es wird nach der Durchlaufmethode gearbeitet. Die ersten Ätherlösungen enthalten überschüssiges Progesteron, die weiteren die Oxyprogesterone IV und V. Infolge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Äther können diese durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden.

#### Oxyprogesteron IV.

Das Oxyprogesteron IV kristallisiert aus Äther in derben Prismen; es reduziert ammoniakalische Silbersalzlösung; zur Analyse wird bei 80° und 5 mm getrocknet; Schmp. 185°.

4.223 mg Sbst.: 11.78 mg CO<sub>2</sub>, 3.48 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.31, H 9.15. Gef. C 76.07, H 9.22.

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +186° ± 10% (0.1-proz. alkohol. Lösung).

Absorptionsspektrum s. Abbild. 2.

Durch Acetylieren von IV in Pyridin und Essigsäureanhydrid wird der Acetylerster erhalten. Er kristallisiert aus Äther in tafelligen Krystallen. Zur Analyse wurde 4 Std. bei 80° und 5 mm getrocknet. Schmp. 198°.

4.037 mg Sbst.: 10.93 mg CO<sub>2</sub>, 3.04 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 74.14, H 8.66. Gef. C 73.84, H 8.42.

#### Oxyprogesteron V.

Das Oxyprogesteron V kristallisiert aus Äther in Nadeln; es reduziert ammoniakalische Silbersalzlösung; zur Analyse wird bei 80° und 5 mm getrocknet. Schmp. 184°.

3.815 mg Sbst.: 10.69 mg CO<sub>2</sub>, 3.12 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.31, H 9.15. Gef. C 76.42, H 9.15.

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +40° ± 10% (0.1-proz. alkohol. Lösung).

Absorptionsspektrum s. Abbild. 2.

### 344. L. Zechmeister, L. v. Cholnoky und A. Polgár: Zur Isomerisierung von Xanthophyllen (Nachtrag).

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

(Eingegangen am 20. Oktober 1939.)

In Zusammenhang mit unseren beiden letzten Mitteilungen<sup>1)</sup> sind wir leider erst heute in der Lage, auf das vielseitige und wichtige Buch von H. H. Strain, „Leaf Xanthophylls“<sup>2)</sup>, Bezug zu nehmen. Dieser Forscher

<sup>1)</sup> L. Zechmeister u. P. Tuzson, B. **72**, 1340 [1939]; L. Zechmeister, L. v. Cholnoky u. A. Polgár, B. **72**, 1678 [1939].

<sup>2)</sup> Carnegie Institution of Washington Publication No. 490, erschienen am 9. August 1938, also vor den in Anm. 1 erwähnten Arbeiten, aber nach den Einlaufdata der folgenden: L. Zechmeister u. P. Tuzson, Nature (London) **141**, 249 [1938]; Biochem. Journ. **32**, 1305 [1938]; L. Zechmeister u. L. v. Cholnoky, A. **530**, 291 [1937].

hat einige Beobachtungen gemacht, die den unsrigen sehr nahe kommen und teilweise früheren Datums sind.

So fand Strain, daß Lutein und Zeaxanthin durch Erhitzen verändert werden, daß sie dann kurzweiliger absorbieren und ein mehrschichtiges Chromatogramm liefern. Ein auf diesem Wege erhaltenes, wohlkristallisiertes Präparat dreht  $[\alpha]_{6678}^{20} : +90^{\circ} \pm 10^{\circ}$  und dürfte, zumindest was die Hauptmenge betrifft, mit unserem Neozeaxanthin A identisch sein:  $[\alpha]_c^{20} : +120^{\circ}$ . Auch die dem Neozeaxanthin B entsprechende Zone wurde beobachtet, doch hat sich der Farbstoff im Verlauf des Arbeitsganges offenbar rückverwandelt, so daß sich nur Zeaxanthin fassen ließ. Hingegen hat Strain die von uns Neolutein A und B genannten Polyene isoliert und auch die von Zechmeister und Tuzson<sup>2)</sup> früher beobachtete Wärmeempfindlichkeit des Kryptoxanthins bestätigt.

Die von Strain aus verschiedenen Quellen gewonnenen Zeaxanthin-Präparate sind, in Übereinstimmung mit unseren älteren<sup>3)</sup> und neueren<sup>1)</sup> Angaben, alle linksdrehend (z. B.  $[\alpha]_{6678}^{20} : -40^{\circ}$  bis  $-50^{\circ}$ ), so daß man dieses Carotinoid, im Gegensatz zum Lutein (Xanthophyll), wohl endgültig in die Reihe der linksdrehenden natürlichen Polyenalkohole einfügen darf.

Bekanntlich hat die Gillamsche Schule<sup>4)</sup> für die entdeckte Isomerisierung der Carotine ursprünglich den Adsorptionsvorgang selbst verantwortlich gemacht, worauf wir aber beweisen konnten, daß die Erscheinung spontaner, umkehrbarer Natur ist und unabhängig vom chromatographischen Versuch allgemein eintritt. Erfreulicherweise haben jüngst G. Ph. Carter und A. E. Gillam<sup>5)</sup> diese Befunde am Carotin bestätigt. Auch Strain beobachtet, daß bereits das Erwärmen von Xanthophyll-Lösungen die Lichtabsorptionskurve abändert; immerhin werden die Rollen des Erhitzens bzw. der Adsorptionssäule nicht scharf auseinandergelassen, was u. a. durch die folgenden Textteile belegt werden kann: „Zeaxanthin is easily altered by adsorption upon magnesia, especially when the pigment is adsorbed from warm solutions“ (S. 98), ferner: „In order to eliminate the action of heat and adsorbents. . .“ (S. 103).

Wir glauben, daß die in Amerika bzw. in Pécs befolgten Arbeitsgänge in einem wesentlichen Punkte ganz verschieden gerichtet sind: Wir legen das größte Gewicht auf die vollkommene Reversibilität der Umwandlungen (wozu bereits Mitte 1937 ein Beitrag geliefert worden ist<sup>6)</sup>), ferner auf das Studium katalytischer Einflüsse und auf die Theorie der Isomerisierung, während diese Momente von Strain nicht behandelt werden. Die Untersuchungen des genannten Forschers erstrebten vor allem den Beweis der Komplexität des Blatt-Xanthophylls, was an Hand eines ausgedehnten Versuchsmaterials tatsächlich gelungen ist. Wir setzen die Arbeit, unter Einbeziehung physikalischer Meßmethoden, in der bisherigen Richtung fort.

<sup>3)</sup> L. Zechmeister u. L. v. Cholnoky, A. **481**, 42 [1930]; **509**, 269 [1934]; L. Zechmeister u. P. Tuzson, Ztschr. physiol. Chem. **196**, 199 [1931].

<sup>4)</sup> A. E. Gillam u. M. S. el Ridi, Nature (London) **136**, 914 [1935]; Biochem. Journ. **30**, 1735 [1936]; Dieselben u. S. K. Kon, Biochem. Journ. **31**, 1605 [1937].

<sup>5)</sup> Biochem. Journ. **33**, 1325 [1939].

<sup>6)</sup> L. Zechmeister u. L. v. Cholnoky, A. **530**, 291 [1937].