

1. Die Carotinoide der Purpurbakterien II.

Über Rhodoviolascin

von P. Karrer und U. Solmssen.

(16. XI. 35.)

In den Rhodovibrio-Bakterien wurden kürzlich¹⁾ vier neue Carotinoide aufgefunden: Rhodoviolascin, Rhodopin, Rhodopurpurin und Flavorhodin. Heute können wir über Rhodoviolascin, das wir neuerdings auch als ein Pigment der Thiocystis-Bakterien erkannten, genauere Angaben machen.

Das prachtvoll krystallisierende Rhodoviolascin hat die Bruttoformel $C_{42}H_{60}O_2$, worauf die früher mitgeteilten Analysen genau stimmen; es enthält zwei Methoxygruppen, so dass die Formel in $C_{40}H_{54}(OCH_3)_2$ aufgelöst werden kann. Die Verbindung ist das erste Pigment der Carotinoidgruppe, in dem Methoxyle gefunden werden. Bei der katalytischen Hydrierung werden 13 Mol H_2 aufgenommen; es sind somit 13 Kohlenstoffdoppelbindungen vorhanden.

Aus der Zusammensetzung und der Hydrierungszahl ergibt sich, dass Rhodoviolascin wie Lycopin ein offenkettiges Carotinoid der C_{40} -iger Reihe sein muss. Es wäre naheliegend, es als ein Di-methoxyderivat des Lycopins aufzufassen. Dagegen spricht scheinbar, dass Rhodoviolascin erheblich langwelliger absorbiert als Lycopin. Die langwelligste Absorptionsbande des Lycopins in Schwefelkohlenstoff liegt bei $548\text{ m}\mu$, diejenige des Rhodoviolascins bei $573\text{ m}\mu$.

An dem Isomerenpaar α -Carotin und β -Carotin können wir erkennen, eine wie grosse Verschiebung im Absorptionsspektrum das Einrücken einer nicht konjugierten Kohlenstoffdoppelbindung in die Konjugation zur Folge hat: bei α -Carotin, mit 10 konjugierten und einer nicht konjugierten Kohlenstoffdoppelbindung, liegt die erste Absorptionsbande in Schwefelkohlenstoff um $12\text{ m}\mu$ kurzwelliger als bei β -Carotin mit 11 konjugierten Doppelbindungen ($509\text{ m}\mu$ bzw. $521\text{ m}\mu$). Wenn zwei isolierte Kohlenstoffdoppelbindungen in die Konjugation einbezogen werden, muss die Verlagerung der langwelligsten Absorptionsbande demnach aller Voraussicht nach um

¹⁾ P. Karrer und U. Solmssen, Helv. 18, 1306 (1935). Inzwischen ist es uns gelungen, ein fünftes Carotinoid durch Chromatogramm-Trennung aus den Bakterien zu isolieren. Die Absorptionsmaxima in Schwefelkohlenstoff wurden bei 556 und $517\text{ m}\mu$ gefunden. Dem neuen Pigment geben wir den Namen Rhodovibrin. Andererseits ist es nach neueren Untersuchungen nicht ganz ausgeschlossen, dass der unter dem Namen Rhodopurpurin aus Rhodovibriobakterien isolierte Kohlenwasserstoff doch mit Lycopin identisch ist.

das Doppelte, d. h. ca. 24 m μ in der Richtung der längeren Wellenlängen erfolgen. Genau diese Differenz liegt zwischen den beiden langwelligsten Absorptionsbanden des Lycopin- und Rhodoviolascin-Spektrums (548 bzw. 573 m μ). Es wäre daher möglich, dass Rhodoviolascin ein durchgehend konjugiertes System von 13 Doppelbindungen enthält.

Gegen die letztere Alternative spricht nun aber, dass Rhodoviolascin beim Ozonabbau Aceton liefert. Damit scheint es als Dimethoxyderivat des Lycopins oder eines ähnlichen Kohlenwasserstoffs charakterisiert, und man wird bis auf weiteres die Annahme machen müssen, dass die langwelligere Lichtabsorption durch die Methoxylgruppen mitbedingt ist.

Rhodoviolascin lässt in Benzollösung bei den grössten, noch genügend Licht durchlässigen Konzentrationen keine optische Drehung erkennen.

Es reagiert nicht mit Hydroxylamin, liefert bei der kurzen Einwirkung von Pyridin-Eisessig-Zink kein Dihydroderivat und besitzt im Gegensatz zu den Carotinoidketonen in Methanol und Benzin das gleiche Absorptionsspektrum.

Bei der Züchtung der Rhodovibrio-Bakterien dienen den Mikroorganismen als einzige Kohlenstoffquelle Asparagin und Äpfelsäure. Aus diesen beiden Stoffen müssen sie neben allen anderen lebenswichtigen organischen Substanzen auch die reichlich von ihnen produzierten Carotinoide aufbauen. Man wird annehmen dürfen, dass dies auf dem Umweg über Acetaldehyd als Dehydrierungsprodukt der Asparaginsäure und Äpfelsäure geschieht. Dass in vielen Bakterienarten Succino-dehydrase, Fumarase, Malico-Dehydrase und Carboxylasen vorkommen, ist von *Kendall* und *Ishikawa*¹⁾, *Quastel* und *Woolbridge*²⁾, *Quastel* und *Wheatley*³⁾ sowie *Walker*, *Subramaniam*, *Stent* und *Butterworth*⁴⁾ gezeigt worden. Durch diese Fermente kann der Asparagin- und Äpfelsäure-Abbau auf dem bekannten Weg (Bernsteinsäure \rightarrow Fumarsäure \rightarrow Äpfelsäure \rightarrow Oxalessigsäure) zum Acetaldehyd erfolgen, worauf aus letzterem, vielleicht über β -Methyl-crotonaldehyd (*v. Euler* und *Klussmann*⁵⁾), der Aufbau der Carotinoide stattfinden würde.

Experimentelles.

Analyse.

$C_{40}H_{54}(OCH_3)_2$	Ber. C 84,48	H 10,16	OCH ₃ 10,4%
	Gef. „ 84,15 ⁶⁾ ; 84,49	„ 10,23 ⁶⁾ ; 10,39	„ 10,04%

¹⁾ J. Inf. Dis. **44**, 282 (1929).

²⁾ Biochem. J. **19**, 652 (1925).

³⁾ Biochem. J. **25**, 117 (1931).

⁴⁾ Biochem. J. **25**, 129 (1931).

⁵⁾ Sv. kem. Tidskr. **44**, 198 (1932).

⁶⁾ Vergl. Helv. **18**, 1314 (1935).

Mikrohydrierung (im Apparat nach *Slotta* und *Blanke*¹⁾):

1. 3,383 mg Subst. absorbierten in einer Mischung von 3 cm³ Heptan und 2 cm³ Eisessig (22,4 mg PtO₂) in 4 Stunden 1,940 cm³ H₂ (18,5°, 720 mm).
2. 2,372 mg Subst. absorbierten in einer Mischung von 3 cm³ Heptan und 2 cm³ Eisessig (18,2 mg PtO₂) 1,290 cm³ H₂ (18,5°, 720,8 mm).

Daraus berechnet sich die Zahl der Doppelbindungen (x)¹⁾:

$$1. \quad x = \frac{596 \times 1,94 \times 1,604 \times 720,5}{3,383 \times 291,7 \times 10^3} = 13,5$$

$$2. \quad x = \frac{596 \times 1,29 \times 1,604 \times 720,8}{2,372 \times 291,7 \times 10^3} = 12,85$$

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

2. Über die Kondensation der drei Phtal-aldehyde mit nitrierten Toluolen und die Darstellung von Di-isatogenen

(21. Mitteilung über Indole und Isatogene²⁾)

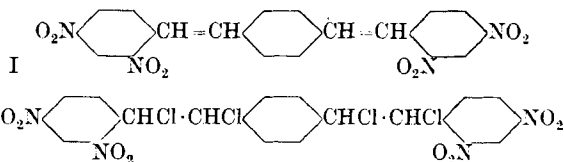
von Paul Ruggli und Eberhard Wolff.

(27. XI. 35.)

Von Verbindungen, die zwei Isatogen-Gruppen in der Molekel enthalten, ist bisher nur das Di-isatogen³⁾ von *A. von Baeyer* bekannt. Die früher von uns geprüfte weitere Möglichkeit, mit einem Benzolkern zwei isatogenartige Pyrrolringe direkt zu kondensieren, führte zu einem Isatogen-indoxyl⁴⁾.

In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Synthese von Di-isatogenen, in denen die beiden Isatogen-Gruppen durch eine dazwischengelagerte Phenylen-Brücke getrennt sind. Die in dieses Gebiet führende Reaktion ist die Kondensation von Dinitrotoluol mit aromatischen Di-aldehyden mit Hilfe von Piperidin; sie ergab prächtig krystallisierende farbige Verbindungen.

So lassen sich zwei Mol 2,4-Dinitro-toluol mit einer Molekel Terephtalaldehyd zu dem roten 2,4,2',4'-Tetranitro-p-di-styrylbenzol (I) kondensieren.



¹⁾ J. pr. [2] 143, 3 (1935).

²⁾ Letzte Mitteilung Helv. 18, 1229 (1935).

³⁾ *A. von Baeyer*, B. 15, 52 (1882); *P. Ruggli* und *A. Bolliger*, Helv. 4, 336 (1921). Eine neuere Diskussion bzw. Bestätigung der Formel geben *R. Kuhn*, *H. Katz* und *W. Franke*, Naturwiss. 22, 808 (1934).

⁴⁾ *P. Ruggli* und *A. Zimmermann*, Helv. 16, 69 (1933).