

über die Additivität hinausgehende Aufweitung des Gitters bedingt, immerhin ist diese nicht sehr gross.

Die basischen Salze mit Doppelschichtengitter dagegen scheinen eine wesentlich weniger dichte Packung aufzuweisen. In der Fig. 2 ist für grünes basisches Kobaltchlorid und

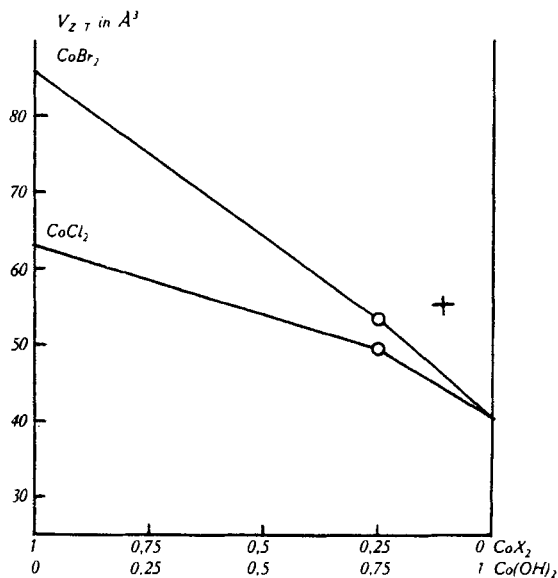


Fig. 2.

Kobaltbromid durch + das Volumen eines Formelgewichtes $\text{Co}(\text{OH})_{1,8}\text{Cl}_{0,2}$ (resp. $\text{Br}_{0,2}$), entsprechend $\frac{4}{5}$ des Volumens der rhomboedrischen Elementarzelle dieser Verbindungen, eingetragen. Wie man sieht, ist dieses trotz des geringern Halogenidgehaltes merklich grösser (besonders beim Chlorid), als bei den rosafarbigten Salzen.

Bern, Chemisches Institut der Universität.

66. Capsanthol, ein Reduktionsprodukt des Capsanthins

von P. Karrer und H. Hübner.

(26. III. 36.)

Die Reduktion des Dihydro-rhodoxanthins mit Aluminium-isopropylat hatte zum Zeaxanthin geführt¹⁾. Es ist uns nun gelungen, ein anderes Carotinoid von Ketoncharakter auf analogem Weg in die entsprechende Hydroxylverbindung zu verwandeln; dies ist das

¹⁾ Helv. **18**, 477 (1935).

Capsanthin, welches bei der Reduktion ein Triol $C_{40}H_{57}(OH)_3$ liefert. Der neuen Verbindung geben wir den Namen Capsanthol.

Nach *L. Zechmeister* und *L. v. Cholnoky*¹⁾ besitzt Capsanthin 11 konjugierte Doppelbindungen, von denen eine einer Ketogruppe zukommt, die mit den Äthylendoppelbindungen in Konjugation steht. Die Ketogruppe reagiert nicht mit Carbonylreagenzien; sie wurde von den genannten Autoren indirekt aber dadurch nachgewiesen, dass sie im Perhydro-capsanthin 3 OH-Gruppen feststellen konnten, während Capsanthin nur deren zwei enthält. Die Reduktion des Capsanthins zum Capsanthol $C_{40}H_{57}(OH)_3$ bestätigt diese Auffassung.

Weiterhin wird durch die Eigenschaften des Capsanthols die (bisher unbewiesene) Annahme bestätigt, dass die Carbonylgruppe im Capsanthin endständig im System der konjugierten Doppelbindungen liegt. Denn beim Übergang des Capsanthins in Capsanthol wird die langwelligste Absorptionsbande in Schwefelkohlenstoff nur um 35 $m\mu$ in Richtung der kurzwelligeren Strahlen verschoben. Wäre die Ketogruppe innerhalb des Systems der konjugierten Doppelbindungen angeordnet gewesen, so hätte ihre Reduktion zu einer Unterbrechung der Konjugation und damit zu sehr starker Farbaufhellung führen müssen.

Capsanthol krystallisiert aus siedendem Alkohol, in dem es schwer löslich ist, in schönen, makroskopischen, braunroten Blättchen (vgl. Abbildung), die starken Oberflächenglanz besitzen. Sie sehen einzeln unter dem Mikroskop gelb aus, bei Überlagerung zweier Blättchen rot. Der Schmelzpunkt des Capsanthols liegt bei 175 bis 176° (unkorr.).

Bei der Verteilung zwischen Methanol und Petroläther verhält sich das Pigment rein hypophasisch.

Vergleich der Absorptionsmaxima des Capsanthols und Capsanthins in verschiedenen Lösungsmitteln:

	Capsanthol	Capsanthin
In Schwefelkohlenstoff	508 477 $m\mu$	543 503,5 $m\mu$
In Pyridin	493 463 $m\mu$	unscharf
In Benzol	492 462 $m\mu$	519 486 $m\mu$
In Chloroform	486 456 $m\mu$	unscharf
In Äthylalkohol	478 448 $m\mu$	verschwommen

Bei der katalytischen Reduktion des Capsanthols wurden 10,2 Mol Wasserstoff aufgenommen. In dem Pigment ist daher noch dieselbe Anzahl von Kohlenstoffdoppelbindungen wie im Capsanthin

¹⁾ A. 516, 30 (1935).

enthalten (nach *Zechmeister* 10); *Zechmeister* und *v. Cholnoky*¹⁾ fanden s. Z., dass Capsanthin bei der Mikrohydrierung 10,33 bzw. 10,57 Mol H₂ absorbiert.

Experimenteller Teil.

Reduktion des Capsanthins mit Aluminium-isopropylat.

Capsanthin wurde durch Reinigung im Calciumhydroxyd-chromatogramm vom Zeaxanthin befreit und nachher aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert.

Die Reduktion des Pigments führten wir in Portionen von 300 mg durch. Es ist nicht zweckmässig, grössere Mengen auf einmal zu reduzieren, da die Ausbeuten an Capsanthol andernfalls schlechter werden und das Reduktionsprodukt weniger rein ist.

Man löst 300 mg Capsanthin in 32 cm³ absolutem Benzol, verdünnt mit 30 cm³ absolutem Isopropylalkohol und gibt 5—6 g geschmolzenes Aluminium-isopropylat hinzu. In der von dem einen von uns mit *Solmssen*²⁾ beschriebenen Apparatur wird hierauf die Reduktion des Capsanthins durch 10-stündiges Kochen unter Rückfluss (Stickstoffatmosphäre) bewirkt.

Darauf zersetzt man das überschüssige Alkoholat durch Zugabe von 30 cm³ 10-n. Kalilauge und verdünnt das Gemisch mit Äther. Die Ätherschicht wird nun 6—8mal mit Wasser gut ausgewaschen, das Lösungsmittel im Vakuum vertrieben und der Rückstand in einer evakuierten Ampulle eingeschmolzen.

Nachdem 8 Portionen Capsanthin von je 300 mg in gleicher Weise verarbeitet sind, löst man das gesamte Reduktionsprodukt in Benzol auf und chromatographiert in der Calciumhydroxydsäule. Das Nachspülen führen wir mit 50° warmem Benzol aus; es ist notwendig etwa 2½ Stunden nachzuwaschen, damit das Chromatogramm genügend entwickelt wird. In diesem sind dann 2 Zonen sichtbar:

obere Zone (I)	rot aussehend
untere Zone (II)	von dunkelroter Farbe.

Es hat sich gezeigt, dass das Capsanthol in der unteren Zone II zur Hauptsache enthalten ist; die obere Schicht gab nur wenig krystallisiertes Produkt. Zur weiteren Reinigung haben wir daher die untere Schicht II nach der Elution mit Benzol-Methanolgemisch in Benzollösung nochmals der Reinigung im Calciumhydroxydchromatogramm unterworfen. Hierbei teilte sie sich wieder in 2 Schichten auf:

eine obere Schicht (III)	von roter Farbe
eine untere Schicht (IV)	dunkelrot aussehend.

¹⁾ A. 516, 30 (1935).

²⁾ Helv. 18, 477 (1935).

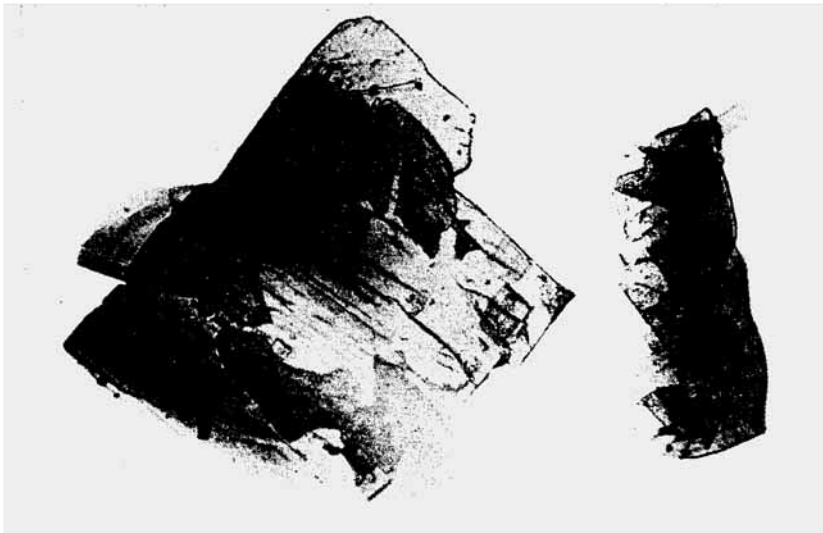


Fig. 1

Capsanthol aus Alkohol.

Man eluiert die Farbstoffschichten mit Benzol-Methanolgemisch und dampft die einzelnen Lösungen im Vakuum zur Trockne ein. Nachher werden die Rückstände in heissem Methanol gelöst und diese Lösungen auf 4 cm³ eingeengt. Sowohl aus Fraktion III wie IV scheiden sich beim Stehen im Eisschrank Krystalle aus, aus Fraktion IV sehr viel mehr als aus III. Nach dem Abnutschen des Niederschlags aus der Schicht IV wird dieser, zwecks Entfernung von Verunreinigungen, mit Petroläther mehrmals ausgekocht und hierauf aus kochendem Äthylalkohol umkrystallisiert. Nach zweimaliger Krystallisation schmolz die Verbindung bei 175—176°. Die Krystalle zeigten die oben beschriebene Form. Über die Lage der Absorptionsmaxima usw. vgl. die Einleitung dieser Abhandlung. Ausbeute 70 mg umkrystallisierte Verbindung.

$C_{40}H_{60}O_3$	Ber. C 81,58	H 10,27%
	Gef. „ 81,26	„ 10,18%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

67. Beitrag zur Natur des Astacin-Ovo-esters aus Hummern

von P. Karrer und H. Hübner.

(26. III. 36.)

Aus den Eiern des Hummers (*Astacus gammarus*) haben *R. Kuhn* und *Lederer*¹⁾ einen Ester des Astacins — „Ovo-ester“ — isoliert, der von dem in Hummerschalen enthaltenen Astacinester (Astacein) verschieden ist; letzteren haben wir als Palmitinsäure-ester erkannt²⁾.

Der „Ovo-ester“ wurde bisher nicht analysiert. Da wir in der Lage waren, im Laufe des vergangenen Jahres etwa 100 mg der Substanz rein zu isolieren — es sind dafür sehr erhebliche Mengen Hummereier notwendig — so haben wir die Verbindung der Analyse unterzogen. Dabei wurden gefunden:

I Krystallisationsfraktion	C 79,91	H 8,82%
II „ „	„ 80,24	„ 8,61%

Die Substanz ist frei von Stickstoff und enthält keine Methoxygruppen.

Diese Analysenergebnisse bildeten für uns eine Überraschung. Da sich der Ovo-ester des Astacins bei der Entmischungsprobe zwischen Methanol-Petroläther hypophasisch verhält (Astacein epiphasisch), so erwarteten wir, dass die das Astacin veresternde Säure Hydroxyl- (oder ev. Amino-)gruppen enthalten würde. Dies scheint aber nach der Analyse nicht zuzutreffen, denn solche Ester würden

¹⁾ B. 66, 488 (1933).

²⁾ Helv. 18, 96 (1935).