

Die Verbindung bildet unter Bedingungen, unter denen Astacindioxim leicht entsteht, kein Oxim. Bei kurzer Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig erfolgte keine Verschiebung der Absorptionsbanden. Eine Ketogruppe liess sich somit bisher nicht nachweisen. Methoxygruppen sind nicht vorhanden.

Bei der Mikrohydrierung wurden 11,93 und 11,71 Mol H_2 addiert (in einer Mischung von 3 Vol Äthanol + 2 Vol. Eisessig). Rhodopin scheint demnach 12 Doppelbindungen zu enthalten.

Zusammenfassend lassen sich über die chemische Natur der Rhodovibrio-Carotinoide bis heute folgende Aussagen machen:

Rhodopin ist ein hydroxylhaltiges Pigment mit wahrscheinlich 1 OH-Gruppe, 12 Doppelbindungen. Auch Rhodovibrin muss, was sich aus seiner Stellung im Chromatogramm ergibt, ein Polyenalkohol sein. Rhodoviolascin $C_{42}H_{30}O_2$ besitzt 2 OCH_3 -Gruppen, 13 Doppelbindungen, die sehr wahrscheinlich alle konjugiert sind; in ihm kommt höchstens 1 Isopropylidenrest vor. (Eine mögliche Formulierung siehe oben). Im Rhodopurpurin liegt ein Kohlenwasserstoff vor, der in spektraler Hinsicht dem Lycopin sehr nahe steht. Identität mit Lycopin ist fraglich, aber möglich. Gelegentlich wird auch β -Carotin im Chromatogramm gefunden. Flavorhodin ist nach der Lage im Chromatogramm voraussichtlich ein Kohlenwasserstoff, jedenfalls kein Poly-en mit freien OH-Gruppen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

123. Hydrierungszahl des Violaxanthins

von P. Karrer und U. Solmssen.

(25. VIII. 36.)

Für Violaxanthin werden in der Literatur 11 Doppelbindungen angegeben¹⁾, obwohl der Reduktionsversuch nur zur Aufnahme von 10,5 Mol H_2 führte. Bei Versuchen, die in anderem Zusammenhang stehen, haben wir die Hydrierungszahl reiner Violaxanthinpräparate wiederholt bestimmt und dabei stets Werte erhalten, die einer Wasserstoffaufnahme von 9,5—10 Mol entsprechen.

0,119 gr Violaxanthin absorbierten in Eisessig $50,0\text{ cm}^3 H_2$ ($16,5^\circ$, 720 mm) = $44,5\text{ cm}^3$ bei 0° , 760 mm.

3,845 mg Violaxanthin absorbierten in 3 cm^3 Äthanol + 2 cm^3 Eisessig $1,55\text{ cm}^3 H_2$ ($20,2^\circ$, 730,5 mm)

Gefunden: 1) 9,5 Mol. H_2 . 2) 9,64 Mol H_2 .

¹⁾ R. Kuhn und A. Winterstein, B. 64, 326 (1931).

Analyse des verwendeten Violaxanthins:

$C_{40}H_{56}O_4$	Ber. C 79,95	H 9,38%
	Gef. „ 79,86	„ 9,36%

Analyse des Perhydro-violaxanthins¹⁾:

$C_{40}H_{76}O_4$	Ber. C 77,34	H 12,34%
	Gef. „ 77,42	„ 12,10%

Wir glauben daher, dass für Violaxanthin 10 Doppelbindungen wahrscheinlicher sind als 11. Die Lage der Absorptionsbanden (in Schwefelkohlenstoff: 500, 469, 440 $m\mu$) steht dieser Auffassung nicht entgegen. Ein Carotinoid der C_{40} -Reihe muss bei 10 konjugierten Doppelbindungen aller Voraussicht nach die angegebenen Absorptionsmaxima besitzen. Wären 11 Doppelbindungen vorhanden, so könnte das Spektrum nur in dem Fall, dass 2 Äthylenlücken ausserhalb der Konjugation ständen, so kurzweilig wie jenes des Violaxanthins sein.

11 $\overline{=}$ in Konjugation (z. B. Zeaxanthin), langwelligste Bande in Schwefelkohlenstoff: 519 $m\mu$; 10 $\overline{=}$ konjugiert, 1 $\overline{=}$ isoliert (z. B. Xanthophyll), langwelligste Bande in Schwefelkohlenstoff: 508 $m\mu$.

Die Hydrierungszahl des Taraxanthins, dessen Absorptionsbanden mit denjenigen des Violaxanthins übereinstimmen, sollte ebenfalls überprüft werden.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

124. Zerlegung natürlicher Anthocyangemische durch chromatographische Adsorptionsanalyse II. Über „Althaein“

von P. Karrer und H. M. Weber.

(25. VIII. 36.)

Der Farbstoff der schwarzen Malve, „Althaein“, wurde von *Willstätter* und *Martin*²⁾ erstmals isoliert und für ein Monoglucosid eines Delphinidin-monomethyläthers gehalten. *P. Karrer* und *R. Widmer*³⁾ haben später gezeigt, dass die Übereinstimmung der Analysenwerte des Althaeins mit denjenigen eines Delphinidin-monomethyläther-monoglucosids zufällig waren, indem sich nach alkalischer Hydrolyse des Pigments Syringasäure gewinnen liess, also Delphinidin-dimethyläther im Farbstoff enthalten sein musste. *Karrer* und *Widmer* betrachteten daher Althaein als ein Gemisch von Monoglucosiden des Syringidins und Delphinidins, eventuell mit solchen eines Delphinidin-monomethyläthers³⁾. Eine Trennung dieser Bestandteile war mit den damals üblichen Methoden (fraktionierte Krystallisation etc.) nicht zu erzielen.

¹⁾ Vgl. auch B. 64, 332 (1931). Die dort mitgeteilten Analysen des Perhydro-violaxanthins passen ebenfalls besser auf $C_{40}H_{76}O_4$ als auf $C_{40}H_{78}O_4$.

²⁾ A. 408, 110 (1915).

³⁾ Helv. 10, 5 (1927).