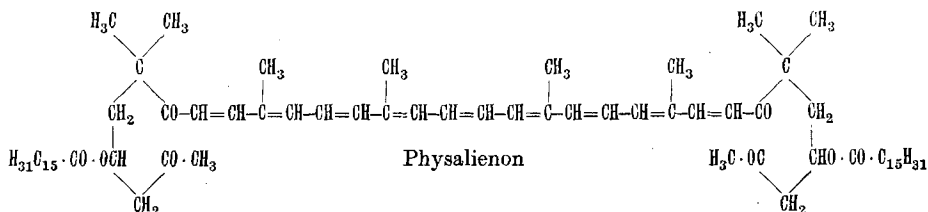


56. Physalienon

von P. Karrer und W. Gugelmann.

(20. III. 37.)

Bei Versuchen, Zeaxanthin-acetat nach dem Vorbild der Oxydation des Carotins zu Carotinon¹⁾ in ein entsprechendes Di- oder Tetraketon zu verwandeln, sind wir nicht zum Ziel gelangt. Dagegen war es möglich, Physalien, d. h. Zeaxanthin-dipalmitinsäure-ester, mit Chromsäure zum Physalienon zu oxydieren²⁾, dem nachstehende Formel zukommt:



Das Tetraketon, dessen Ausbeute gering ist, krystallisiert in Nadelbüscheln. Smp. 144—145°. In seinem spektralen Verhalten stimmt es mit β -Carotinon weitgehend überein. Die Absorptionsbanden sind in Schwefelkohlenstoff-, Petroläther- und Chloroformlösung sehr scharf, in Methanol dagegen verschwommen, wie dies bei Ketonen der Carotinreihe oft gefunden wird.

	Absorptionsmaxima (m μ)					
	von Physalienon			von β -Carotinon		
in CS ₂	536	500	463	538	499	466
in Petroläther . . .	497	464	436	502	468	440
in Chloroform . . .	525	488	452	527	489	454

Bei einem Verseifungsversuch des Physalienons mit Natriumalkoholat konnte kein reines Reaktionsprodukt gefasst werden.

Experimenteller Teil.

0,21 g gereinigtes Physalien werden in 50 cm³ thiophenfreiem Benzol gelöst und die Lösung mit 100 cm³ Eisessig (über Chromsäure dest.) verdünnt. Dann wird das Gemisch unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 16 cm³ 0,1-n. CrO₃-Lösung versetzt (d. h. 0,0528 g CrO₃, entsprechend 4 Atomen aktiven Sauerstoff pro Mol

¹⁾ Vgl. R. Kuhn und Brockmann, B. 65, 894 (1932).

²⁾ Vgl. hierzu auch Helv. 17, 418 (1934).

Physalien). Dauer der Oxydation ca. 6 Minuten. Während dieser Zeit wird die Farbe der Lösung dunkler. 6,3 g Physalien werden so in Portionen von je 0,21 g oxydiert.

Je 5 Portionen werden in 1½ Liter eisgekühltes Wasser gegossen und 400 cm³ Petroläther zugegeben. Wir haben dann dreimal mit Wasser, zweimal mit stark verdünnter Natriumbicarbonatlösung, und wieder dreimal mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser neutral war. Die Petroläther-Benzollösung wird im Vakuum eingeeengt, mit Natriumsulfat getrocknet und hierauf zur Trockene eingedampft. Den Rückstand nimmt man in Benzol auf und gibt soviel Methanol hinzu, bis beim Zugießen des Methanols eine leichte Trübung eintritt. Nach kurzem Stehen in der Kälte fällt ein gelbroter Niederschlag aus, der abgenutscht, getrocknet und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wird. Die carmoisinrote Substanz wird mit wenig Petroläther ausgekocht, wobei sich geringe Mengen eines farblosen Produktes entfernen lassen. Hierauf krystallisiert man das Oxydationsprodukt zweimal aus absolutem Alkohol um und trocknet 2 Stunden im Hochvakuum bei 60°. Ausbeute 80 mg.

$C_{72}H_{116}O_8$	Ber. C 77,90	H 10,53%
	Gef. „ 77,95	„ 10,34%

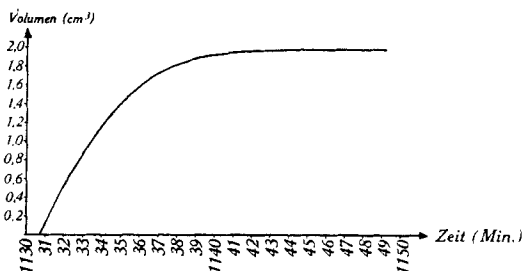


Fig. 1.

Hydrierungskurve von Physalienon.

Mikrohydrierung des Physalienons.

6,12 mg Substanz werden in 3 cm³ Heptan und 2 cm³ Eisessig gelöst, 20 mg Platindioxyd zugegeben und hydriert.

Dauer der Hydrierung 20 Minuten.

Gefundene Anzahl der Doppelbindungen: 12,95

Berechnete „ „ „ : 13 (9¹⁰ + 4 C=O)

Verlauf der Hydrierung siehe Kurve.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.