

nachweisen liesse, dass Wasserstoffion ausser seinen katalytischen auch antikatalytische Funktionen besitzt, wie wir dies z. B. von Mangan- und Eisensalzen wissen<sup>1)</sup>.

Es muss auffallen, dass Reaktionen in wässriger Lösung oft zu langsam gehen, beurteilt nach Stosszahl und Aktivierungswärme<sup>2)</sup>. Es wäre wohl möglich, dass dies gerade herrührt von der Inhibition des Wasserstoffions. Was hier über die antikatalytische Wirkung des Wasserstoffions auf Peroxydase beobachtet wurde, deutet in die gleiche Richtung.

Die kolorimetrischen Messungen sind von Herrn Dipl.-Kand. *A. Marzer* ausgeführt worden.

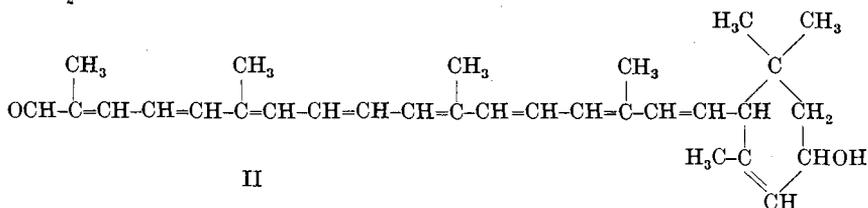
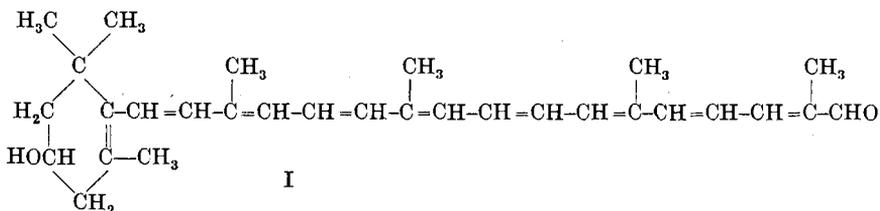
Zürich, Physik.-chem. Laboratorium der  
Eidg. Techn. Hochschule. März 1938.

### 56. $\alpha$ -Citraurin, ein Abbauprodukt des Xanthophylls

von *P. Karrer*, *H. Koenig* und *U. Solmssen*.

(25. III. 38.)

Das unsymmetrisch gebaute Xanthophyll könnte beim partiellen Abbau mit Kaliumpermanganat entweder Citraurin (I)<sup>3)</sup> oder die isomere Verbindung II liefern, je nachdem ob die Oxydation am einen oder anderen Ende der Molekel einsetzt.



<sup>1)</sup> *E. Baur* und *H. Preis*, Oxydationshemmung von Cystein und Ascorbinsäure. *Z. physikal. Ch.* [B] **32**, 65 (1936).

<sup>2)</sup> *Moelwyn-Hughes*, *Kinetics*. Oxford, *Clarendon Press* 1933, Tabellen S. 111, 218, 245.

<sup>3)</sup> Isolierung aus Orangen: *Zechmeister*, *Tuzson*, *B.* **69**, 1878 (1936). Konstitution: *P. Karrer*, *U. Solmssen*, *Helv.* **20**, 682, 1020 (1937); *Zechmeister*, *Cholnoky*, *A.* **530**, 291 (1937).

Wir möchten vorschlagen, den Aldehyd I als  $\beta$ -Citraurin, Aldehyd II als  $\alpha$ -Citraurin zu bezeichnen.

Es hat sich gezeigt, dass der oxydative Abbau des Xanthophylls vorzugsweise zu dem bisher unbekanntem  $\alpha$ -Citraurin führt;  $\beta$ -Citraurin scheint dabei auch gebildet zu werden, jedoch in so geringer Menge, dass wir es nicht in reinem Zustand isolieren konnten. Dieser Reaktionsverlauf entspricht durchaus demjenigen, den wir bei der Oxydation des  $\alpha$ -Carotins beobachtet haben<sup>1)</sup>, indem auch dort durch oxydativen Abbau der  $\beta$ -Iononring abgespalten wurde und der Aldehyd mit dem  $\alpha$ -Iononring,  $\alpha$ -Apo-2-carotinal, entstand.

$\alpha$ -Citraurin und  $\alpha$ -Apo-2-carotinal verhalten sich in spektraler Hinsicht sehr ähnlich, wie dies ihr gleichartiges chromophores System erwarten lässt:

	Absorptionsmaxima			
	$\alpha$ -Citraurin		$\alpha$ -Apo-2-carotinal	
in Schwefelkohlenstoff . . . . .	514	480	449 m $\mu$	519 484 m $\mu$
in Petroläther . . . . .	477	448 m $\mu$		479 450 m $\mu$
in Äthanol . . . . .	unscharfe Banden		unscharfe Banden	

Wie  $\alpha$ -Apo-2-carotinal ist auch  $\alpha$ -Citraurin sehr stark rechtsdrehend. In Benzol haben wir folgende spezifischen Drehungen bestimmt:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{18} + 372^{\circ} (\pm 25^{\circ}) \quad [\alpha]_{608}^{18} + 323^{\circ} (\pm 25^{\circ}) \quad [\alpha]_{627}^{18} + 263^{\circ} (\pm 25^{\circ})$$

$$[\alpha]_{644}^{18} + 219^{\circ} (\pm 25^{\circ}).$$

$\alpha$ -Citraurin krystallisiert in glänzenden orange-farbenen Blättchen, Smp. 153°. Sein Oxim bildet aus Nadelchen bestehende Krystalldrusen, Smp. 148°. Absorptionsmaxima in Schwefelkohlenstoff 499, 468 m $\mu$ , in Alkohol 470, 440 m $\mu$ .

Es ist zu erwarten, dass auch  $\alpha$ -Citraurin wie das  $\beta$ -Isomere in der Natur vorkommen wird.

Zur Oxydation des Xanthophylls haben wir dessen Acetat angewandt. Bei der Chromatographie der Oxydationsprodukte an Calciumhydroxyd liessen sich dann drei Zonen erkennen, von denen die oberste (No. 1) beim Eluieren in ein oberes und ein unteres Stück unterteilt wurde.

		Absorptionsmaxima in Petroläther	
Zone 1	a (braun) . . . . .	482	454 m $\mu$ (unscharf)
	b . . . . .	479	451 (ziemlich unscharf)
Zone 2 (orange) . . . . .		476	449 (scharf)
Zone 3 (gelb) . . . . .		473	447

<sup>1)</sup> H. v. Euler, P. Karrer, U. Solmssen, Helv. 21, 211 (1938).

Aus den Zonen 1a und 1b liessen sich, auch nach der Verseifung mit Natriumalkoholat, keine reinen Substanzen abtrennen. Das gegenüber  $\alpha$ -Citaurin langwelligere Absorptionsspektrum deutet aber darauf hin, dass diese Fraktionen etwas unreines  $\beta$ -Citaurin enthalten (Absorptionsmaxima des  $\beta$ -Citaurins in Petroläther 484, 457  $m\mu$ ). — Aus Zone 3 erhielten wir nach der Verseifung mit Natriumalkoholat aus Methanol eine beträchtliche Menge Xanthophyll, das beim Oxydationsprozess nicht angegriffen worden war. (Absorptionsmaxima in Schwefelkohlenstoff 506, 476  $m\mu$ ; in Äthanol 478, 448  $m\mu$ ). — Die Aufarbeitung der Zone 2 ergab  $\alpha$ -Citaurin.

### Experimentelles.

Acetylierung des Xanthophylls. 2,28 g Xanthophyll werden in 228  $cm^3$  über Bariumoxyd getrocknetem Pyridin gelöst; die Flüssigkeit erwärmt man nach Zusatz von 45  $cm^3$  Essigsäureanhydrid eine Stunde auf 60°, hierauf bleibt sie noch 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Nach dem Verdünnen mit Äther zieht man das Pyridin durch zehnmaliges Waschen mit Wasser aus, trocknet den Ätherextrakt und verdampft das Lösungsmittel. Der Rückstand dient ohne weitere Reinigung zur Oxydation.

Oxydation von Xanthophyll-diacetat. Der vorerwähnte Rückstand wird in 880  $cm^3$  thiophenfreiem Benzol aufgenommen und in 22 Ansätzen zu je 100 mg (40  $cm^3$  der Lösung) mit je 0,375 g Kaliumpermanganat, das zusammen mit 0,6 g Natriumcarbonat in 40  $cm^3$  destilliertem Wasser gelöst ist, oxydiert. Während des Oxydationsvorganges schüttelt man die Flaschen, die die Reaktionslösungen enthalten, auf der Maschine (2 Stunden).

Durch Absaugen auf einer Nutsche wird der ausgeschiedene Braunstein abgetrennt und hierauf die gelbe Benzolschicht von der wässrigen Phase, die noch unverbrauchtes Kaliumpermanganat enthält, im Scheidetrichter geschieden. Man dampft die Benzollösung im Vakuum ein und chromatographiert den Rückstand an Calciumhydroxyd. Zum Auflösen des Carotinoidrückstandes haben wir Benzol, zum Nachwaschen eine Mischung von Petroläther-Benzol (4:1) benutzt.

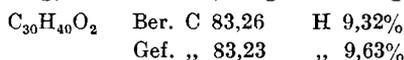
Das Chromatogramm bestand, wie oben bereits erwähnt, aus drei Hauptzonen, von denen wir die oberste (1) unterteilten:

	Absorptionsmaxima in Petroläther	
Zone 1 { a (braun) . . . . . b	{ 482	454 $m\mu$ (unscharf)
	{ 479	451
Zone 2 (orange) Hauptschicht	476	449 (scharf)
Zone 3 (gelb) . . . . .	473	447

Die Eluate aller drei Zonen wurden mit Natriumalkoholat verseift und aufgearbeitet. Zone 1 ergab keine einheitliche, krystalline Substanz; Zone 3 eine bedeutende Menge gut krystallisiertes Xanthophyll.

Das Eluat der Hauptzone 2 wurde in Alkohol gelöst und durch Zusatz desselben Volumens gesättigter, alkoholischer Natriumalkoholatlösung bei Zimmertemperatur während 1½ Stunden verseift, der Farbstoff hierauf in Äther übergeführt, der Ätherextrakt mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Den Rückstand krystallisierten wir aus absolutem Methanol um, wobei wir 50 mg roter Krystallblättchen erhielten. Diese wurden mit Petroläther ausgekocht und hierauf nochmals aus absolutem Methanol umkrystallisiert.

Diese Verbindung,  $\alpha$ -Citaurin, zeigte die folgenden Eigenschaften



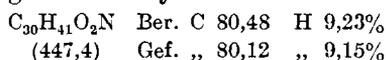
Polarisation in Benzol: 0,00479 g in 10,5 cm<sup>3</sup> Benzol.

Gefunden:  $\alpha_{\text{D}}^{18} = + 0,17^{\circ}$   $\alpha_{608}^{18} = + 0,15^{\circ}$   $\alpha_{627}^{18} = + 0,12^{\circ}$   $\alpha_{644}^{18} = + 0,10^{\circ}$

$[\alpha]_{\text{D}}^{18} = + 372^{\circ}$   $[\alpha]_{608}^{18} = + 328^{\circ}$   $[\alpha]_{627}^{18} = + 263^{\circ}$   $[\alpha]_{644}^{18} = + 219^{\circ}$

Smp. 153<sup>o</sup>.

Das aus absolutem Methanol umkrystallisierte Oxim schmolz bei 148<sup>o</sup> und ergab folgende Analysenwerte:



Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## 57. $\beta$ -Citaurin, ein Abbauprodukt des Zeaxanthins

von P. Karrer, A. Rügger und U. Solmssen.

(25. III. 38.)

Wir haben schon vor längerer Zeit kurz mitgeteilt<sup>1)</sup>, dass bei der partiellen Oxydation des Zeaxanthins mit Kaliumpermanganat der Aldehyd Citaurin entsteht, den *Zechmeister* und *Tuzson* in Orangen fanden und dem wir die Struktur des Apo-2-zeaxanthinals zuerteilen konnten. In einer vorangehenden Mitteilung<sup>2)</sup> haben wir für die Verbindung den Namen  $\beta$ -Citaurin in Vorschlag gebracht.

Leider ist die Ausbeute an  $\beta$ -Citaurin beim Zeaxanthinabbau gering und die Substanz ist durch Beimengungen stark verunreinigt,

<sup>1)</sup> P. Karrer, U. Solmssen, Helv. 20, 682, 1020 (1937).

<sup>2)</sup> Abhandlung vorstehend, Helv. 21, 445 (1938).