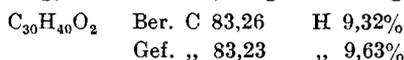


Die Eluate aller drei Zonen wurden mit Natriumalkoholat verseift und aufgearbeitet. Zone 1 ergab keine einheitliche, krystalline Substanz; Zone 3 eine bedeutende Menge gut krystallisiertes Xanthophyll.

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



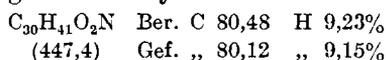
Polarisation in Benzol: 0,00479 g in 10,5 cm<sup>3</sup> Benzol.

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).



Calciumhydroxyd beschickten Röhre chromatographiert und das Chromatogramm durch Nachgiessen einer Mischung von 80% Petroläther und 20% Benzol entwickelt.

Das Chromatogramm zeigte folgende Zonen:

1. (oberste) Zone	bräunlich	Absorpt. Max. in CS <sub>2</sub>	unscharf
2.	9 cm, dunkelrot	„ „ „ „	491 460 m $\mu$
3.	30 cm, rot	„ „ „ „	unscharf
4.	5 cm, orange	„ „ „ „	unscharf
5. (unterste)	5 cm, gelb	„ „ „ „	460 m $\mu$

Nachdem wir auch die Mischschichten durch erneutes Chromatographieren aufgeteilt hatten, wurden die Zonen 2 bis 5 für sich erneut durch Chromatographieren gereinigt.

Aus Zone 3, der Hauptschicht, liessen sich im zweiten Chromatogramm erneut kleine Mengen der anderen Zonen herauswaschen. Das Calciumhydroxydchromatogramm besass jetzt folgende Beschaffenheit:

1a (oberste) Zone	2,5 cm, braun	Absorpt. Max. in CS <sub>2</sub>	—
2a	2,5 cm, dunkelrot	„ „ „ „	489 m $\mu$
3a	7 cm, rot	„ „ „ „	520 488 m $\mu$
4a	0,5 cm, orange	„ „ „ „	
5a	0,5 cm, gelb	„ „ „ „	

Zone 3a, die Hauptschicht, wurde nach der Elution in Alkohol gelöst und der Farbstoffester durch Zugabe der gleichen Menge äthylalkoholischer, gesättigter Natriumalkoholatlösung verseift (bei Zimmertemperatur 2 Stunden stehen lassen). Durch Zugabe von Wasser und Äther trieb man den Farbstoff in die Ätherschicht, wusch diese gründlich mit Wasser aus, verdunstete das Lösungsmittel und krystallisierte den Rückstand aus wenig Äthanol unter Zusatz einiger Tropfen Wasser um.

Beim mehrstündigen Aufbewahren bei  $-10^{\circ}$  schied sich  $\beta$ -Citaurin in Form eines dunklen, krystallinen Pulvers aus, das wir noch zweimal aus Äthanol umkrystallisierten. Auch dann lag der Schmelzpunkt noch tiefer als ihn *Zechmeister* und *Tuzson* für natürliches Citaurin angeben. Im spektralen Verhalten bestand dagegen gute Übereinstimmung.

	$\beta$ -Citaurin aus Zeaxanthin	$\beta$ -Citaurin aus Orangen
Optische Maxima in Schwefelkohlenstoff	523 489	525 490 m $\mu$
Optische Maxima in Petroläther . . . .	484 456	487 457 m $\mu$

Das Oxim, in üblicher Weise bereitet, krystallisiert schön und schmilzt nach vorgängigem Sintern bei  $192-194^{\circ}$ .

C <sub>30</sub> H <sub>41</sub> O <sub>2</sub> N	Ber. C 80,4	H 9,24	N 3,12%
	Gef. „ 80,0	„ 9,16	„ 3,26%

	$\beta$ -Citraurin aus Zeaxanthin		$\beta$ -Citraurin aus Orangen	
Optische Schwerpunkte in Schwefelkohlenstoff . . . . .	504	472	505	473 m $\mu$
Optische Schwerpunkte in Petroläther .	472	442	474	444 m $\mu$

Aus Zone 5 bzw. 5a, die in Schwefelkohlenstoff ein Absorptionsmaximum bei 460 m $\mu$  besass, haben wir nach der Verseifung mit Alkoholat ein Oxim herzustellen versucht. Dieses wurde in Form ziegelroter, nadelförmiger Krystalle erhalten, doch war dessen Menge für mehrmaliges Umkrystallisieren und für Analysen nicht ausreichend. Die Verbindung besass in Schwefelkohlenstoff ein Absorptionsmaximum bei ca. 452 m $\mu$ , in Petroläther bei ca. 410 m $\mu$  und dürfte nach den Ausführungen in der Einleitung dieser Arbeit Apo-4-zeaxanthinal-oxim sein.

Die Zone 4 bzw. 4a enthielt keinen Aldehyd, denn ihr Absorptionsspektrum änderte sich nach der Einwirkung von Hydroxylamin nicht. Sie scheint aus unverändertem Zeaxanthin zu bestehen, wofür auch das Absorptionsspektrum spricht (Maxima in Schwefelkohlenstoff bei 514, 481 m $\mu$ , in Petroläther 479, 451 m $\mu$ ).

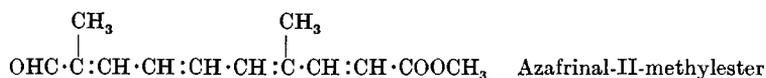
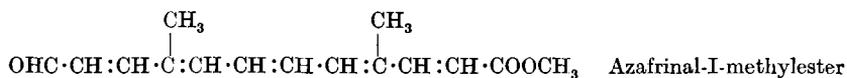
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

### 58. Partieller Abbau des Azafrins mit Kaliumpermanganat

von P. Karrer, H. Obst und U. Solmssen.

(25. III. 38.)

Bei der Oxydation von Azafrin-methylester mit Chromsäure haben *R. Kuhn* und *Brockmann*<sup>1)</sup> unter Abspaltung des Kohlenstoffringes des Farbstoffs zwei ungesättigte Aldehyd-carbonsäure-ester erhalten, die sie als Azafrinal-I-methylester und Azafrinal-II-methylester bezeichneten.



Oxydiert man Azafrin-methylester partiell mit Kaliumpermanganat, so lassen sich nach unseren bisherigen Erfahrungen grössere

<sup>1)</sup> A. 516, 95 (1935).