

59. Carotinoide aus Purpurbakterien IV

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

(25. III. 38.)

In den Rhodovibrio-Bakterien haben wir¹⁾ sechs verschiedene Carotinoide nachgewiesen: Rhodovibrin, Rhodopin, Rhodoviolascin, Rhodopurpurin, β -Carotin (?) und Flavorphodin. Von diesen ist Rhodoviolascin am leichtesten rein zu erhalten und daher auch am besten untersucht. Es besitzt die Formel $C_{42}H_{60}O_2$, enthält zwei OCH_3 -Gruppen und 13 Doppelbindungen.

Von Rhodopin haben wir in der letzten Mitteilung¹⁾ gesagt, dass es ein hydroxylhaltiges Pigment mit wahrscheinlich einer OH-Gruppe und 12 Doppelbindungen sei. Seine Reindarstellung ist schwierig, da es von dem sehr ähnlichen Rhodovibrin begleitet wird; auch im Chromatogramm ist zwischen den beiden Pigmenten keine sichtbare Trennung vorhanden. Rhodovibrin reichert sich im oberen, Rhodopin im unteren Teil der einheitlich ausschenden Chromatogramm-Zone an und die Trennung der beiden Farbstoffe gelingt nur durch mehrfach wiederholtes Chromatographieren.

Wir glauben jetzt doch reines Rhodopin in Händen zu haben, das sich chromatographisch einheitlich verhält. Die Umkrystallisation erfolgte aus Schwefelkohlenstoff, zu dem man vorsichtig Petroläther setzte.

Schmelzpunkt des Rhodopins 171° (nach vorgängigem Sintern).

Die Analyse der aschefreien Präparate stimmt am besten auf die Formel $C_{40}H_{58}O$; auch $C_{40}H_{56}O$ ist nicht ganz ausgeschlossen.

$C_{40}H_{58}O$	Ber. C	86,58	H	10,54%
$C_{40}H_{56}O$	86,88	..	10,23%
	Gef. ..	86,23	..	10,47%

Aktiver Wasserstoff (Zerewitinoff-Bestimmung)

Ber. für 1 H	0,182%
Gef.	0,162; 0,180%

Rhodopin ist epiphasisch. Bei der Verteilung zwischen Methanol-Petroläther wird 90-proz. Methanol kaum, 95-proz. deutlich angefärbt.

Entsprechend unseren früheren Ansichten enthält Rhodopin eine Hydroxylgruppe. Diese wurde jedoch beim Erwärmen des Farbstoffs in Pyridin mit Essigsäure-anhydrid nicht acetyliert und wird daher vermutlich tertiären Charakter haben.

Rhodovibrin. Bei wiederholter Adsorption lässt sich Rhodovibrin aus den unmittelbar über dem Rhodopin gelegenen Teilen des

¹⁾ P. Karrer, U. Solmssen, *Helv.* **19**, 1019 (1936). Hier auch frühere Literatur.

Chromatogramms isolieren, doch sind die bis jetzt erhaltenen Präparate wahrscheinlich immer noch nicht ganz rein. Nur unter dieser Einschränkung führen wir das Resultat der Analyse an:

$C_{40}H_{58}O_2$	Ber. C	84,13	H	10,25%
$C_{40}H_{56}O_2$	Ber. „	84,45	„	9,93%
	Gef. „	83,97	„	10,09%

Rhodopin scheint zwei Sauerstoffatome zu enthalten; gegen das Vorhandensein von zwei Hydroxylgruppen spricht die Tatsache, dass sich Rhodovibrin bei der Verteilungsprobe wie Rhodopin verhält, d. h. epiphasisch ist. Wie Rhodopin ist es Methoxyl-frei.

Flavorhodin. Dieser in den Rhodovibrio-Bakterien in sehr geringer Menge vorhandene, kurzweilig absorbierende Farbstoff konnte erstmals in gelben Krystallen isoliert werden, die bei 111 bis 113° schmolzen. Ihre Menge war für die Analyse nicht ausreichend. Flavorhodin löst sich in Petroläther, Benzol, Chloroform, Aceton und Äther sehr leicht, in Methanol und Äthylalkohol schwer. Es ist epiphasisch. Alle diese Eigenschaften sprechen für einen Kohlenwasserstoff.

Absorptionsmaxima in Schwefelkohlenstoff	503	472	441 m μ
in Petroläther	470	442	m μ
in Äthanol	471	443	m μ

Rhodoviolascin. Ein erster orientierender Versuch zum stufenweisen Abbau dieses Pigments mit Kaliumpermanganat ergab, dass dabei mindestens sechs verschiedene Oxydationsprodukte auftreten, die sich im Calciumhydroxyd-Chromatogramm ausgezeichnet als scharfe Zonen trennen lassen. Die präparative Bearbeitung dieses Reichtums von Abbauprodukten erfordert indessen mehrere Gramm Rhodoviolascin als Ausgangsmaterial, die uns zurzeit noch nicht zur Verfügung stehen. Alle Chromatogrammzonen weisen sehr scharfe Absorptionsspektren auf und sind daher wohl einheitliche Verbindungen:

		Absorpt. Maxima in Schwefelkohlenstoff		
1. (oberste) Zone	violett	2 cm hoch	471	530 (494) m μ
2.	„ rot	3 cm „	539	503 467 m μ
3.	„ orange	2 cm „	516	403 453 m μ
4.	„ gelborange	3,5 cm „	490	459 430 m μ
5.	„ gelb	3 cm „	459	431 m μ
6.	„ orange	2 cm „	431	(2. Bande nicht erkennbar)

Zürich, Chemisches Institut der Universität.