

lässt sich für jeden gemessenen Extinktionsmodul die entsprechende Menge Nicotinsäure-amid pro cm³ Lösung entnehmen.

In dieser Weise haben wir die nachstehenden Mengen Nicotinsäure-amid in verschiedenen tierischen Materialien ermittelt¹⁾; die Zahlen bedeuten Mindestwerte. Geringe Quantitäten Nicotinsäure-amid werden vermutlich durch die verschiedenen Operationen verloren gehen.

Untersuchte Substanz	Extinktionsmodul	mg Nicotinsäure-amid pro 1 kg Material
Muskelfleisch von Pferd. .	0,370	0,225 mg
„ von Rind . .	0,352	0,212 mg
„ von Schaf. .	0,180	0,193 mg
„ von Schwein	0,348	0,206 mg
„ von Kabeljau	0,155	0,175 mg
Pferdeleber	0,409—0,492	1,05—1,45 mg
Pferdeniere	0,632—0,674	1,98—2,10 mg

Bemerkenswert ist der ziemlich gleichmässige Nicotinsäure-amid-Gehalt der verschiedenen Muskelfleisch-Arten; in Leber und Niere kommt die Verbindung in 5- bis 10-fach grösserer Menge vor.

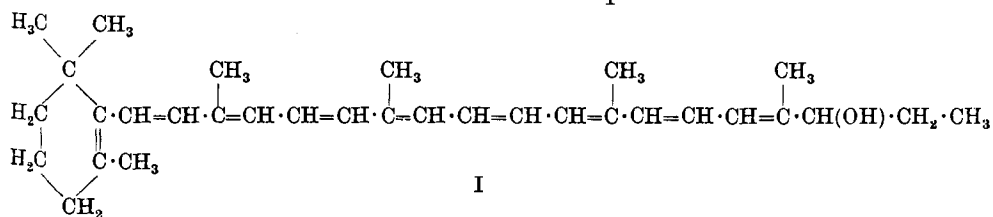
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

131. Ein sekundärer Alkohol aus β -Apo-2-carotinal und Bemerkungen über die Homologen des Axerophthols (Vitamin A)

von P. Karrer, A. Rügger und A. Geiger.

(22. VIII. 38.)

β -Apo-2-carotinal²⁾ lässt sich mit Alkylmagnesiumsalzen in sekundäre Alkohole überführen; wir haben den Alkohol, der sich beim Umsatz mit Äthylmagnesiumbromid bildet, rein dargestellt und untersucht. Seine Konstitution entspricht Formel I:



¹⁾ Es wurden jeweilen 2 Bestimmungen ausgeführt.

²⁾ P. Karrer, U. Solmssen, Helv. 20, 682 (1937).

Die Verbindung krystallisiert aus Methanol oder Methanol mit wenig Petrolätherzusatz in ziegelroten Krystalldrusen und schmilzt bei 86°. Ihre Absorptionsspektren stimmen in verschiedenen Lösungsmitteln praktisch mit jenen des β -Apo-2-carotins¹⁾ überein, mit dem der neue Alkohol das chromophore System und die Lage des Hydroxyls zu den Doppelbindungen gemein hat. Der Abschluss der aliphatischen Kette im Alkohol I hat daher auf die optischen Eigenschaften keinen nennenswerten Einfluss.

Lösungsmittel	Absorptionsmaxima	
	des Alkohols I	des β -Apo-2-carotins
Schwefelkohlenstoff	484 454 m μ	486 456 m μ
Petroläther	452 423 m μ	453 423 m μ
Äthylalkohol	454 426 m μ	456 426 m μ
Chloroform	466 436 m μ	

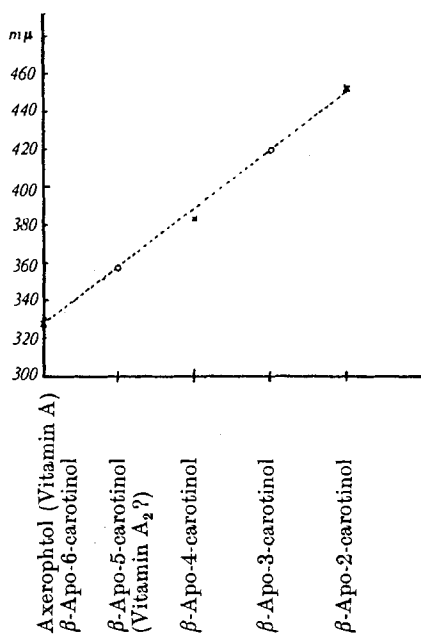


Fig. 1.

Für Vitamin A₂ haben Gillam, Heilbron, Jones und Lederer²⁾ die Formel des β -Apo-5-carotins (Formel II) vorgeschlagen, und sehr wahrscheinlich gemacht. Da wir heute verschiedene Homologe des Axerophthols (Vitamins A) kennen, lassen sich die Absorptionsspektren

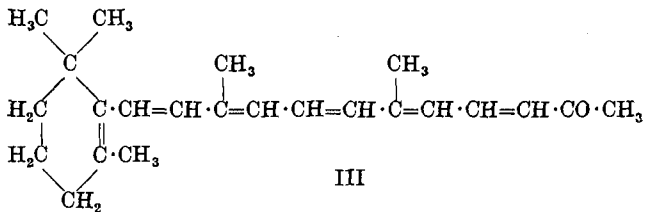
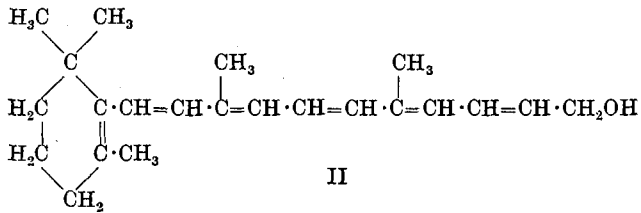
¹⁾ H. v. Euler, P. Karrer, U. Solmssen, Helv. 21, 211 (1938).

²⁾ Biochem. J. 32, 45 (1938).

der noch fehlenden Glieder annähernd voraussagen. Bringt man die Maxima der langwelligsten Banden der bekannten Glieder der homologen Reihe zur graphischen Darstellung, so zeigt sich (Fig. 1), dass für das noch unbekannte β -Apo-3-carotinal ein langwelligstes Maximum bei ca. 420 m μ und für β -Apo-5-carotinal ein solches bei ca. 356—358 m μ zu erwarten sind.

Die für Vitamin A₂ beobachtete Bande, die bei ca. 350 m μ liegen soll (Alkohol), scheint, verglichen mit den nach der vorstehenden Kurve zu erwartenden, etwas zu kurzwellig.

Nun hat sich nach den oben mitgeteilten Versuchen ergeben, dass die Absorptionsspektren des β -Apo-2-carotinal und des aus β -Apo-2-carotinal hergestellten sekundären Alkohols I praktisch übereinstimmen. Eine analoge Übereinstimmung war daher zwischen den Spektren des β -Apo-5-carotinal (II) und eines Alkohols zu erwarten, der durch Reduktion des von *Bally, Burawoy, Harper, Heilbron* und *Jones*¹⁾ hergestellten Ketons III zugänglich sein sollte.



Reduktionsversuche am Keton III mit Aluminiumisopropylat führten zu Gemischen verschiedener Substanzen, die sich zwar durch chromatographische Analyse bis zu einem gewissen Grad trennen liessen, aber bisher nicht rein gewonnen werden konnten. Die Absorptionsmaxima der verschiedenen Fraktionen in Petroläther lagen zwischen 352 bis 412 m μ . Keine der Fraktionen besass im Absorptionsspektrum der blauen Antimontrichloridreaktion eine Bande in der Gegend von 693 m μ , d. h. dort, wo das blaue Vitamin A₂-SbCl₃-Chromophor die charakteristische Bande zeigt; die aus den Fraktionen mit Antimontrichlorid erhaltenen blauen Lösungen absorbierten im roten Spektralgebiet total (etwa von 680 m μ ab). Sie eignen sich daher zu einem spektralen Vergleich mit Vitamin-A₂ nicht.

¹⁾ Soc. 1938, 175.

Experimentelles.

Eine aus 0,032 g Magnesiumspänen, 0,3 g Äthylbromid und 2 cm³ absolutem Äther bereitete Äthylmagnesiumsalzlösung wurde unter Umschütteln in ein Kölbchen fließen gelassen, das 90 mg β -Apo-2-carotinal, gelöst in 5 cm³ einer Mischung Benzol-Äther (1 : 1) enthielt und das mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt war. Hierauf blieb das Reaktionsgemisch 2 Stunden bei 0° stehen und wurde sodann auf Eis gegossen. Die Farbe schlug dabei von Violett nach Rot um. Wir fügten Äther hinzu, trennten die gelbrot gefärbte Ätherschicht vom Wasser ab, trockneten sie mit Natriumsulfat und verdampften das Lösungsmittel. Den Rückstand löste man in einer Mischung von 5 cm³ Methanol und 1 cm³ Petroläther und stellte die Lösung in die Kälte. Nach mehrstündigem Stehen war das Reaktionsprodukt, der Alkohol I, in Form ziegelroter Krystalldrüsen auskrystallisiert. Ausbeute 31 mg; die Aufarbeitung der Mutterlaugen lieferte weitere 8 mg.

Zur weiteren Reinigung krystallisierten wir den Farbstoff in gleicher Weise ein zweites Mal um. Smp. 86°.

C ₃₂ H ₄₆ O	Ber. C 86,0	H 10,4%
	Gef. „ 85,5	„ 10,8%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

132. Weitere Beobachtungen über das Verhalten quartärer Salze cyclischer Basen gegen Na₂S₂O₄

von P. Karrer, T. Ishii, F. W. Kahnt und J. van Bergen.

(22. VIII. 38.)

In Weiterverfolgung früherer Arbeiten¹⁾ haben wir einige Pyridiniumsalze sowie Salze anderer cyclischer, quaternärer Basen auf ihre Fähigkeit, sich durch Natriumhyposulfit zu Dihydroverbindungen reduzieren zu lassen, geprüft.

Keinen Erfolg hatte der Versuch, 2-Amino-pyridin-jodmethylat (I) mit Na₂S₂O₄ zu reduzieren. Dieses Ergebnis schliesst sich an frühere Beobachtungen an, die zeigten, dass in 2-Stellung substituierte Pyridiniumverbindungen dem genannten Reduktionsmittel gegenüber oft — nicht immer — indifferent sind²⁾. Dagegen nimmt das N,N'-Äthylen-bis-[pyridinium-bromid] (II)³⁾ leicht Wasserstoff auf.

¹⁾ Vgl. die betreffende Literatur Helv. **21**, 223 (1938).

²⁾ Helv. **21**, 223 (1938).

³⁾ E. Schmidt, Arch. Pharm. **251**, 196 (1913).