

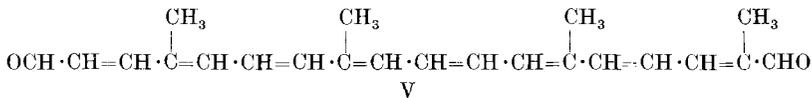
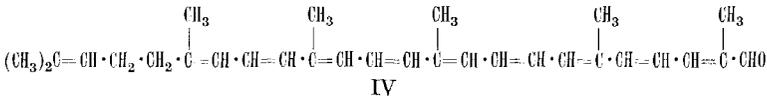
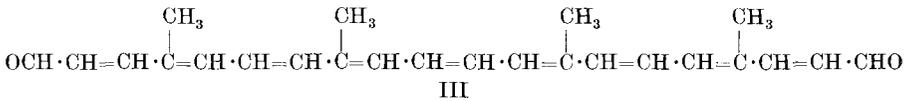
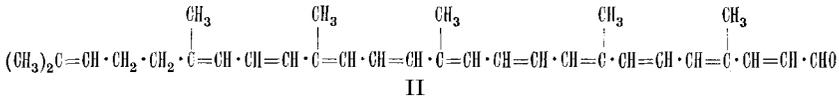
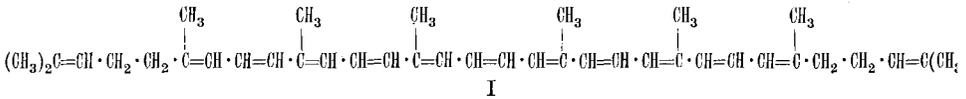
8. Stufenweiser Abbau des Lycopins

von P. Karrer und W. Jaffé.

(13. XII. 38.)

Durch partiellen Abbau des Lycopins (I) mit Chromsäure haben *R. Kuhn* und *Chr. Grundmann*¹⁾ vor einigen Jahren zwei Spaltstücke, Lycopinal (II) und Bixin-dialdehyd (III) erhalten. Als wir dasselbe Carotinoid der gemässigten Oxydation mit Kaliumpermanganat unterwarfen, einem Verfahren, das bei mehreren anderen Carotinoiden die Isolierung verschiedener Abbauprodukte ermöglicht hatte²⁾, gelang es uns, neben den erwähnten Spaltstücken I und II zwei weitere, niedriger molekulare Verbindungen IV und V zu fassen. Diese enthalten je 2 C-Atome weniger als Lycopinal bzw. Bixin-dialdehyd.

Was die Benennung der 4 Abbauprodukte betrifft, so geben wir ihnen, entsprechend unserem früher mitgeteilten Nomenklaturvorschlag, folgende Bezeichnungen:



- II (Lycopinal) = Apo-2-lycopinal
 IV = Apo-3-lycopinal
 III (Bixin-dialdehyd) = Bixin-dialdehyd oder Apo-2,12-lycopin-dial
 V = Apo-1-bixin-dialdehyd oder Apo-3,12-lycopin-dial.
 (= 2,6,11,15-Tetramethyl-octadeca-octaen-dial-(1,18).)

¹⁾ B. 65, 898, 1880 (1932).

²⁾ Bei β -Carotin: Helv. 20, 682, 1020 (1937). Bei Bixin: Helv. 20, 1396 (1937). Bei α -Carotin: Helv. 21, 211 (1938). Bei Xanthophyll: Helv. 21, 445 (1938). Bei Zeaxanthin: Helv. 21, 448 (1938). Bei Azafrin: Helv. 21, 451 (1938).

Die beiden neuen Spaltstücke des Lycopins unterscheiden sich vom Bixin-dialdehyd bzw. Apo-2-lycopinal durch den Mindergehalt einer Doppelbindung, d. h. der Gruppe $-\text{CH}=\text{CH}-$. Dementsprechend sind ihre Absorptionsbanden etwas kurzwelliger, und zwar beträgt die Verschiebung der langwelligsten Bande in Schwefelkohlenstoff 23—24 $\text{m}\mu$. Bei vielen anderen Carotinoiden hat man bei der Verkürzung um eine Doppelbindung quantitativ dieselbe spektrale Änderung festgestellt.

	Absorptionsspektren in Schwefelkohlenstoff			Absorptionsspektren in Benzin		
Apo-2-lycopinal ¹⁾ . . .	569	528,5	493,5 $\text{m}\mu$	525,5	490,5	455,5 $\text{m}\mu$
Apo-3-lycopinal	545	508	(ca. 478) $\text{m}\mu$	502	473	$\text{m}\mu$
Bixin-dialdehyd ¹⁾ . . .	539,5	502	467,5 $\text{m}\mu$	502	468	437,5 $\text{m}\mu$
Apo-1-bixin-dialdehyd .	517	484	453 $\text{m}\mu$	480	452	$\text{m}\mu$

Experimentelles.

5 g Lycopin wurden in 2,5 Liter Benzol gelöst und in Portionen von je 50 cm^3 mit einer Lösung von 0,4 g Kaliumpermanganat und 0,8 g wasserfreiem Natriumcarbonat in 40 cm^3 Wasser $1\frac{1}{4}$ Stunden geschüttelt. Darnach war alles Permanganat reduziert. Der ausgefallene Braunstein wurde abgenutscht, die Benzollösung von der wässrigen Lösung getrennt und im Vakuum eingedampft. Den Rückstand löste man in Petroläther und chromatographierte die Lösung in 3 Röhren von 4,5 cm Durchmesser und 70 cm Höhe an Calciumhydroxyd; zur Entwicklung des Chromatogramms diente ein Gemisch von gleichen Teilen Petroläther und Benzol.

Das Chromatogramm liess 6 Schichten erkennen, von denen sich die 3 oberen erst nach einstündiger Entwicklung ausbildeten; deren Trennung war nicht scharf. Die Entwicklung des Chromatogramms wurde nach zweistündigem Waschen abgebrochen, die Schichten wurden sorgfältig getrennt und mit Benzol-Methanol eluiert. Die Schichten 1 und 2 (oberste und zweitoberste) haben wir gesondert nochmals chromatographiert, die Substanzen aus den Zonen 3 und 4 kamen direkt zur Krystallisation.

Bixin-dialdehyd. Aus der obersten Schicht I. Krystallisation aus Chloroform mit Alkoholzusatz. Nach dreimaliger Krystallisation lag der Schmelzpunkt bei 218° (unkorr.).

Absorptionsspektren in Pyridin	531	493 $\text{m}\mu$
„ in Chloroform	528	490 $\text{m}\mu$

¹⁾ B. 65, 898, 1880 (1932).

Das Dioxim schmolz nach der Krystallisation aus verdünntem Pyridin oberhalb 250° und besass folgende Absorptionsbanden:

	in Pyridin	514	480	451 m μ
$C_{24}H_{30}O_2N_2$	Ber. N 7,47	Gef. N 7,43%		

Apo-1-bixin-dialdehyd, Apo-2,12-lycopin-dial wurde nach der zweiten chromatographischen Reinigung aus Methanol in dunkeln Krystallen erhalten. Smp. 168° (unkorr.).

Absorptionsspektren	in Schwefelkohlenstoff	517	484	453 m μ
„	in Petroläther	480		452 m μ
„	in Alkohol			verschwommen.
$C_{22}H_{26}O_2$	Ber. C 81,94	H 8,07%		
	Gef. „ 81,74; 82,46	„ 8,33%		

Zur Darstellung des Oxims wurde die Substanz in abs. Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von freiem Hydroxylamin versetzt. Man kochte eine Stunde im Stickstoffstrom am Rückflusskühler, engte die Lösung im Vakuum ein und liess im Eisraum das Dioxim auskrystallisieren. Leuchtend rote Krystalle; nach zweimaligem Umkrystallisieren sintern diese oberhalb 210°.

Absorptionsspektren	in Schwefelkohlenstoff . .	510	480 m μ
„	in Alkohol	481	449 m μ
$C_{22}H_{28}O_2N_2$	Ber. C 75,00	H 7,95%	
	Gef. „ 74,67	„ 8,44%	

Apo-2-lycopinal. Diese Verbindung wurde aus Schicht 3 erhalten und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Sintert bei 144°, schmilzt bei 147°.

Absorptionsspektren	in Schwefelkohlenstoff . .	568,5	530	494 m μ
„	in Petroläther	519	486	455 m μ
„	in Alkohol			verschwommen.

Apo-3-lycopinal, aus der viertobersten Schicht. Nach fünfmaliger Krystallisation aus Petroläther braunschwarze Krystalle, die bei 138° schmelzen.

Absorptionsspektren	in Schwefelkohlenstoff . .	545	508	ca. 478 m μ
„	in Petroläther	502	473	m μ
„	in Benzol	518	488	m μ
„	in Alkohol			verschwommen.
$C_{30}H_{40}O$	Ber. C 86,54	H 9,61%		
	Gef. „ 86,58	„ 10,0%		

Zürich, Chemisches Institut der Universität.