

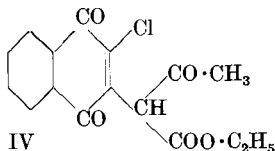
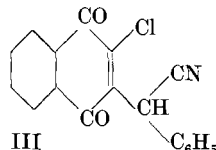
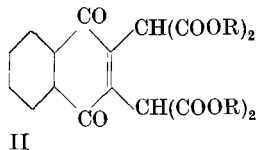
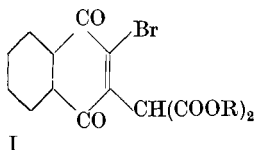
134. Die blauen Alkalisalze des α -Phyllochinons (Vitamin K_1) und ähnlicher Verbindungen

von P. Karrer.

(24. VIII. 39.)

Beim Vermischen einer Lösung von α -Phyllochinon (Vitamin K_1) mit Natriumalkoholatlösung tritt, wie wir früher¹⁾ beschrieben haben, eine intensiv blaue Färbung auf. Dieselbe Erscheinung zeigt krystallisiertes Vitamin K_2 . Die Angaben von E. Fernholz, Ansbacher und Moore²⁾, diese Farbreaktion komme nicht dem Vitamin K selbst, sondern vielleicht einem Abbauprodukt zu, ist unrichtig. Durch unsere letzte Mitteilung über Vitamin K_1 ³⁾ wurde hoffentlich jeder Zweifel behoben, dass wir von Anfang an ein reines Präparat des Phyllochinons in Händen hatten.

Diese Farbreaktion entspricht den blauen Färbungen, die C. Liebermann vor vielen Jahren⁴⁾ an 1,4-Naphtochinonverbindungen beobachtete, die er aus Dihalogen-naphtochinonen und Malonester, Benzylcyanid, Acetessigester und analogen Verbindungen mit reaktionsfähigen Methylengruppen darstellen konnte und die Formelbildern von Typus I bis IV entsprechen.



Alle diese Stoffe, die mit Natriumalkoholat blaue Natriumsalze bilden, enthalten eine reaktionsfähige (saure) CH-Gruppe, die als Substituent in Stellung 2 bzw. 3 der Naphtochinonmolekel steht. Es kann wohl kein Zweifel bestehen, dass diese blauen Natriumsalze strukturechemisch im Sinn der Formel V bzw. Va formuliert werden müssen und dass die blaue Farbe davon herrührt, dass sie in Wirklich-

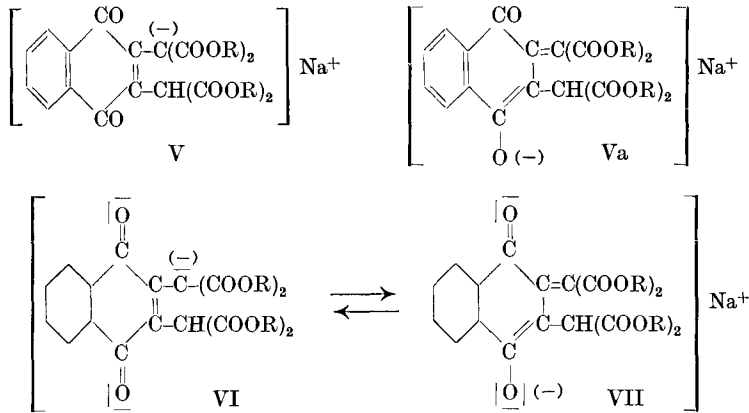
¹⁾ Helv. **22**, 310 (1939).

²⁾ Am. Soc. **61**, 1613 (1939).

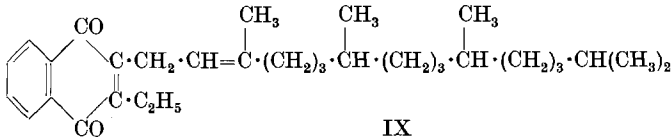
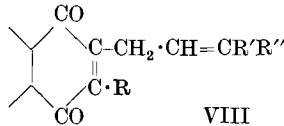
³⁾ Helv. **22**, 945 (1939).

⁴⁾ C. Liebermann, B. **31**, 2903 (1898); **32**, 260, 916 (1899); Fr. Michel, B. **33**, 2402 (1900); C. Liebermann und Lanser, B. **34**, 1543 (1901).

keit in elektromeren Formen auftreten, die in der Elektronenformulierung durch die Bilder VI und VII ihren Ausdruck finden.



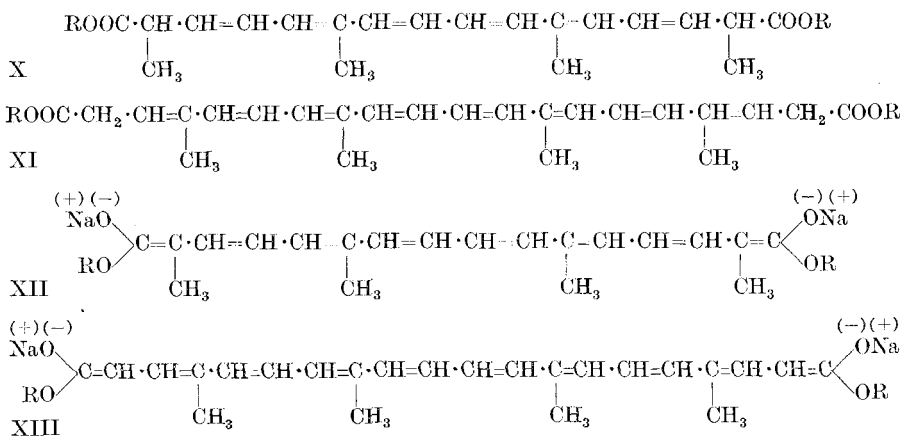
Gleich nach der Auffindung dieser Farbreaktion am Vitamin K haben wir es daher für wahrscheinlich gehalten, dass α -Phyllochinon die Gruppierung VIII in seiner Molekel aufweisen muss und nur Materialmangel hatte uns gehindert, den entscheidenden Beweis dafür durch Abbau des Phyllochinons früher zu erbringen. Auch die Anwesenheit eines Phytolrestes im α -Phyllochinon haben wir vorausgesehen und vor Veröffentlichung einer Formulierung für die Verbindung mit entsprechenden synthetischen Versuchen begonnen. Inzwischen haben *D. W. Mac Corquodale*, *S. B. Binkley*, *S. A. Thayer* und *E. A. Doisy*¹⁾ den Abbau des α -Phyllochinons ausgeführt und die Formel IX für α -Phyllochinon wahrscheinlich gemacht.



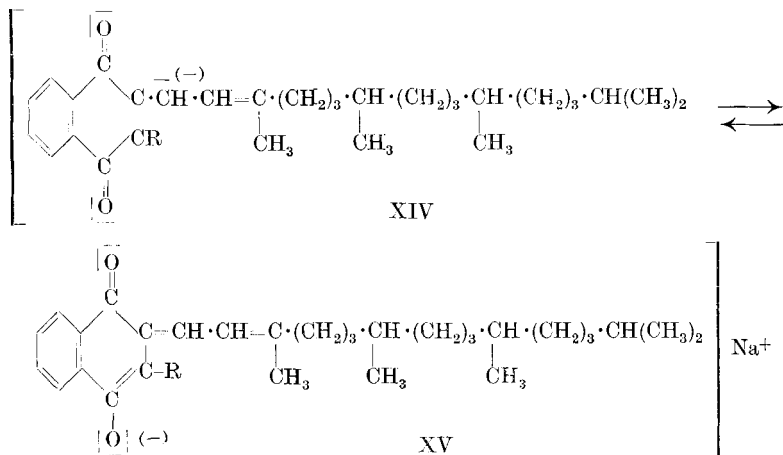
Die am Naphtochinonring fixierte CH_2 -Gruppe der aliphatischen Seitenkette muss durch die benachbarten Äthylenbindungen in ähnlicher Weise aktiviert sein wie die CH -Gruppen in den oben erwähnten *Liebermann'schen* Substanzen. Für einen solchen Einfluss der Äthylenlücke lassen sich viele Beispiele aus dem Gebiet der organischen Chemie anführen. Die nächstliegenden sind Dihydro-

¹⁾ Am. Soc. **61**, 1928 (1939).

crocetin-dimethylester (X) und Dihydro-methyl-bixin (XI), die mit Lauge ebenfalls blaue bzw. smaragdgrüne Salze liefern, denen nach *Kuhn, Drumm, Hoffer* und *Möller*¹⁾ die Strukturen XII und XIII zufallen.



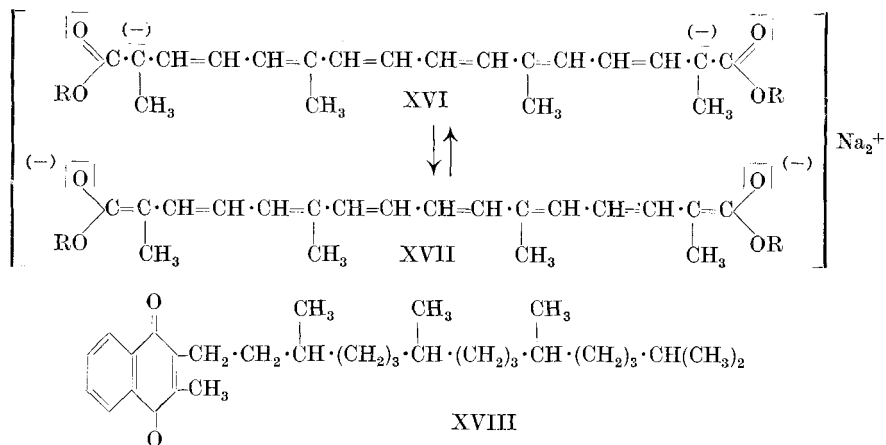
Die blauen Salze des α -Phyllochinons und ähnlicher Verbindungen fassen wir im Sinn der mesomeren Formeln XIV und XV auf.



In ähnlicher Art dürfte sich auch die blaue Farbe der Alkalisalze des Dihydro-crocetin-dimethylesters (und die smaragdgrüne der Dihydro-methyl-bixinsalze) durch das Gleichgewicht der elektromeren Formeln XVI und XVII erklären.

Die Synthese Vitamin-K-ähnlicher Verbindungen ist in unserem Laboratorium auf verschiedenen Wegen gelungen. Beispielsweise liess sich das Chinon XVIII darstellen, dessen Vitamin-K-Wirksamkeit diejenige des α -Phyllochinons erreicht.

¹⁾ B. 65, 1785 (1932).



Über diese und ähnliche Verbindungen wird später ausführlich berichtet werden.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

135. Zur Frage der Reinheit und Wirkungsstärke von Vitamin-A-Präparaten

von P. Karrer.

(24. VIII. 39.)

In einer Arbeit, betitelt „Crystalline Esters of Vitamin A“¹⁾ befassen sich *Th. H. Mead*, *S. W. F. Underhill* und *K. H. Coward* mit den bereits von *Hamano*²⁾ krystallin erhaltenen Estern des Vitamins A mit 2-Naphtoesäure und Anthrachinon-2-carbonsäure, deren Extinktion $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ und deren biologische Wirksamkeit sie bestimmten. Im weiteren teilen sie mit, dass ein durch Destillation gereinigtes Vitamin-A-Präparat aus Methylalkohol bei tiefer Temperatur krystallisierte, was bereits *Holmes* und *Corbet*³⁾ für ein auf andere Weise gereinigtes Präparat gezeigt hatten. Für dieses, als besonders rein angesehene Vitamin A werden folgende Eigenschaften aufgeführt:

$E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 328 m μ = 1800 (Äthylalkohol).

Carr-Price-Einheiten: 92000—94000 (= 9200—9400 C.L.O.-Einheiten).

Biologische Wirksamkeit: 2,32mal so aktiv als β -Carotin (internat. Standard).

¹⁾ *Biochem. J.* **33**, 589 (1939).

²⁾ *Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo* **28**, 69 (1935); **32**, 44 (1937).

³⁾ *Am. Soc.* **59**, 2042 (1937).