

### 165. Auroxanthin, ein kurzwellig absorbierender Carotinfarbstoff

von P. Karrer und J. Rutschmann.

(2. XI. 42.)

Aus den gelben Varietäten des Stiefmütterchens (*Viola tricolor*) haben *R. Kuhn* und *A. Winterstein*<sup>1)</sup> das Carotinoid Violaxanthin gewonnen. Eine genauere Bearbeitung des in diesen Blüten vorkommenden Carotinoidgemisches hat nun ergeben, dass mindestens noch zwei weitere Pigmente darin vorkommen: in kleiner Menge Flavoxanthin, das wir kürzlich aus Löwenzahnblüten isolierten<sup>2)</sup>, in etwas grösserer Quantität ein bisher nicht bekannt gewesenes Phyto-xanthin, dem wir den Namen Auroxanthin geben. Auroxanthin wurde von Violaxanthin chromatographisch getrennt. Im Zink-carbonatchromatogramm liegt es unmittelbar oberhalb des Viola-xanthins, wird also etwas stärker als letzteres adsorbiert; der Haft-festigkeitsunterschied ist aber klein.

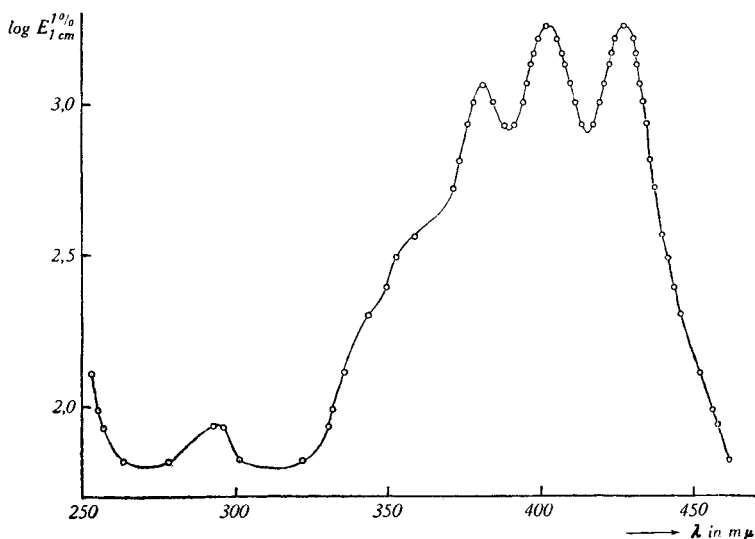


Fig. 1.

Absorptionskurve in Äthanol. Auroxanthin.

Auroxanthin beansprucht ein erhebliches Interesse, denn es ist von allen bisher bekannt gewordenen Carotinoiden dasjenige mit dem kurzwelligsten Absorptionsspektrum. In Schwefelkohlenstoff liegen die beiden langwelligsten Absorptions-banden bei 454  $m\mu$  und 423  $m\mu$ . Daraus kann gefolgert werden,

<sup>1)</sup> B. **64**, 326 (1931).

<sup>2)</sup> Helv. **25**, 1144 (1942).

dass Auroxanthin nur 8 konjugierte Doppelbindungen enthält. Das Absorptionsspektrum in Alkohol haben wir spektrographisch aufgenommen (Fig. 1); es zeigt Absorptionsmaxima bei 428 m $\mu$ , 403 m $\mu$ , 382 m $\mu$  und 294 m $\mu$ .

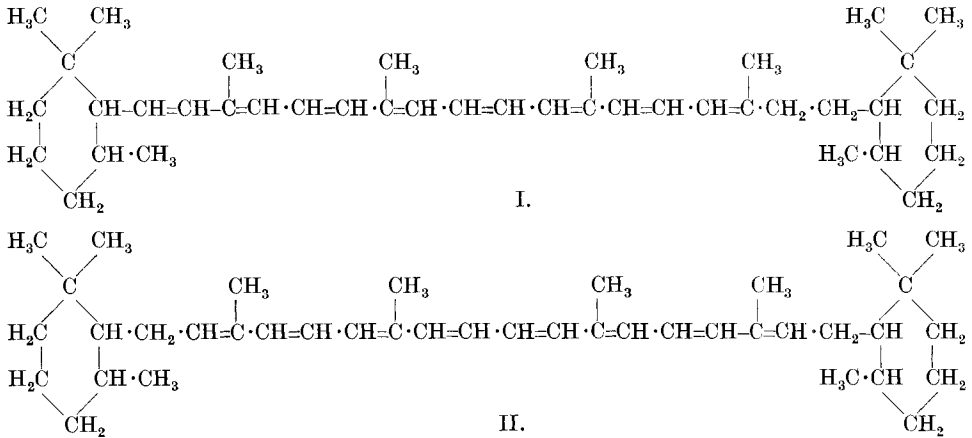
Auch die Mikrohydrierung bestätigte, dass Auroxanthin nur 8 oder 9 Doppelbindungen enthält. Wir möchten die Frage, ob 8 oder 9 Doppelbindungen vorkommen, noch offen lassen, da wir bisher aus Materialknappheit erst eine Mikrohydrierung ausführen konnten. Sollten 9 Kohlenstoff-Doppelbindungen vorliegen, müsste eine ausserhalb der Konjugation stehen. In Übereinstimmung damit führte die Analyse zur Formel C<sub>40</sub>H<sub>62</sub>O<sub>5</sub> oder C<sub>40</sub>H<sub>60</sub>O<sub>5</sub>. Die Funktion der 5 Sauerstoffatome kann erst nach Beschaffung von neuem Versuchsmaterial abgeklärt werden. Carbonylgruppen sind nicht vorhanden. Von den 5 O-Atomen dürften mindestens 4 als Hydroxylgruppen vorliegen; auch für das fünfte ist dies möglich, doch muss für dieses, je nachdem ob die Formel C<sub>40</sub>H<sub>62</sub>O<sub>5</sub> oder C<sub>40</sub>H<sub>60</sub>O<sub>5</sub> für Auroxanthin zutrifft, zunächst auch ätherartige Bindung in Betracht gezogen werden.

Auroxanthin krystallisiert aus Alkohol oder Methanol, in denen es leicht löslich ist, in langen, feinen, hellgelben Nadeln, die bei 191—192° (unkorr.) schmelzen. Die Löslichkeit in Ligroin ist unbedeutend. Bei der Verteilung zwischen Methanol/Petroläther verhält es sich rein hypophasisch.

Schüttelt man die ätherische Lösung des Auroxanthins mit wässriger Salzsäure genügend starker Konzentration durch, so färbt sich die salzsaure Lösung tief violettblau. Die Reaktion ist ähnlich derjenigen des Violaxanthins, eher noch etwas intensiver, und die Blaufärbung der salzsauren Schicht bleibt tagelang erhalten. Ein genauer Vergleich von Violaxanthin und Auroxanthin hat ergeben, dass zur Erzeugung dieser Farbreaktion mit beiden Pigmenten ungefähr gleich starke wässrige Salzsäure erforderlich ist:

	Violaxanthin	Auroxanthin
Reaktion mit 15-proz. wässriger Salzsäure . . . . .	Salzsäureschicht blau	Salzsäureschicht blau
Reaktion mit 10-proz. wässriger Salzsäure . . . . .	Salzsäureschicht farblos Ätherschicht blau- grün	Salzsäureschicht farblos Ätherschicht blau- grün
Reaktion mit 5-proz. wässriger Salzsäure . . . . .	Salzsäureschicht und Ätherschicht farblos	Salzsäureschicht farblos Ätherschicht blaugrün

Genauere Aussagen über die Konstitution des Auroxanthins sind zur Zeit noch nicht möglich. Doch wird man mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen dürfen, dass sich die 8 konjugierten Doppelbindungen des Farbstoffs im aliphatischen Mittelstück der Molekel vorfinden und sich Auroxanthin somit vom Kohlenwasserstoff I oder II ableitet (event. mit einer isolierten Kohlenstoff-Doppelbindung in einem Ring):



### Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial dienten 1,5 g des einmal umkrystallisierten Carotinoidfarbstoff-Gemisches, wie es nach bekannter Methode aus den getrockneten Blüten von *Viola tricolor* erhalten wird. Dieses rohe Pigment wurde durch eine Krystallisation aus Methanol in eine schwerer lösliche Fraktion (bezeichnet mit I) und die leichter löslichen, in der Mutterlauge verbleibenden Anteile (Fraktion II), getrennt. Auroxanthin findet sich in der leichter löslichen Fraktion II.

Die beiden Anteile I und II wurden getrennt auf zwei Säulen von Zinkcarbonat chromatographiert (Länge der Adsorptionsschicht 30 cm, Durchmesser 4 cm). Als Lösungsmittel und Waschflüssigkeit diente Benzol, zur Elution verwendete man eine Mischung von 1 Teil Methanol und 2 Teilen Äther.

Die beiden Chromatogramme zeigten folgendes Bild:

#### Chromatogramm I.

Schicht	Höhe	Farbe	Absorption in CS <sub>2</sub>
1.	1 cm	braun	Oxydationsprod. und farblose Substanz
2.	14 cm	rotorange	507,474 m $\mu$ Violaxanthin Smp. 196°
3.	5 cm	orange	511,480 m $\mu$

Chromatogramm II.

1.	3 cm	braun	496,465 m $\mu$
2.	5 cm	hellgelb	456,427 m $\mu$
3.	7 cm	orangerot	504,473—479,450 m $\mu$ Viola- xanthin und Flavoxanthin
4.	4 cm	orange	511,480 m $\mu$

Das Eluat der Schicht II/2 lieferte eine Substanz mit den angegebenen, noch ziemlich verschwommenen Absorptionsbanden. Wir haben sie erneut aus Benzollösung an Zinkcarbonat chromatographiert (Höhe der Adsorptionsschicht 20 cm, Durchmesser 2 cm). Dabei ergab sich das Chromatogramm III.

Chromatogramm III.

1.	gelb, ohne	} 6 cm	454,423 m $\mu$
2.	sichtbare		(504),456,425 m $\mu$
3.	Schichten		504,474 m $\mu$

Aus dem Eluat der Schicht III/1 krystallisierten nach starkem Einengen 18 mg Auroxanthin in goldgelben Nadeln aus. Smp. 191° bis 192°.

Die aus der Adsorptionsschicht II/3 gewonnene Lösung wurde eingengt, wobei ein beträchtlicher Anteil des darin enthaltenen Farbstoffs auskrystallisierte. Dieses Krystallisat IVa und den durch Eindampfen der Mutterlauge erhaltenen Farbstoff IVb haben wir getrennt chromatographiert.

Chromatogramm IVa. (Höhe der Adsorptionsschicht 15 cm, Durchmesser 3 cm).

1.	1,5 cm	braun	465,495 m $\mu$
2.	2,5 cm	gelb	(480),455—449,424 m $\mu$
3.	3,5 cm	orangerot	480,450 m $\mu$ , daneben auch 504 m $\mu$
4.	3,5 cm	orange	511,480 m $\mu$

Chromatogramm IVb. (Höhe der Adsorptionsschicht 15 cm, Durchmesser 3 cm).

1.	5 cm	gelb	456—427 m $\mu$
2.	5 cm	gelb	511—480—456—427 m $\mu$ (schwach)
3.	5 cm	hellorange	511—480 m $\mu$ (schwach)

Aus der Schicht IVb/1 konnten weitere 9 mg Auroxanthin erhalten werden.

Auroxanthin schmilzt im evakuierten Röhrchen bei 191—192° (unkorr.) und zeigt die in der Einleitung beschriebenen Eigenschaften.

C <sub>40</sub> H <sub>60</sub> O <sub>5</sub>	Ber. C 77,35	H 9,75%
C <sub>40</sub> H <sub>62</sub> O <sub>5</sub>	Ber. „ 77,24	„ 10,04%
	Gef. „ 76,95	„ 9,87%

Bei der katalytischen Hydrierung nehmen 4,72 mg Auroxanthin 1,52 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> auf (17°, 720 mm). Das entspricht der Aufnahme von 8 Mol H<sub>2</sub>, wofür sich 1,53 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> berechnen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.