

versetzt, zunächst 16 Stunden bei 18° stehen gelassen und anschliessend unter Feuchtigkeitsausschluss noch 2 Stunden auf 80° erwärmt. (Der 3β-Ester (XII) ist merklich schwerer acetylierbar als der 3α-Ester (XI)). Die Aufarbeitung lieferte das Acetat zunächst als Öl, das auch nach langem Stehen bei 0° nicht kristallisierte. Die Kristallisation konnte schliesslich durch Animpfen mit einer Spur des gesättigten 3β-Acetoxy-ätio-cholansäure-methylesters¹⁾ vom Smp. 125 bis 126° angeregt werden. Die mit auf -10° gekühltem Petroläther gewaschenen Krystalle schmolzen bei 70—72° und zeigten eine spez. Drehung: $[\alpha]_D^{24} = +62,5^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,375$ in Aceton).

13,748 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{24} = +0,86^\circ \pm 0,02^\circ$

3,521 mg Subst. gaben 9,494 mg CO₂ und 2,876 mg H₂O

C ₂₃ H ₃₄ O ₄ (374,5)	Ber. C 73,76	H 9,15%
	Gef. „ 73,58	„ 9,14%

Die Substanz kristallisiert leichter aus Methanol bei 0°.

Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich (Leitung *H. Gubser*) ausgeführt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

63. Beitrag zur Kenntnis der essentiellen ungesättigten Fettsäuren

von *P. Karrer* und *H. Koenig*.

(12. II. 43.)

Im Jahre 1929 beobachteten *G. O. Burr* und *M. M. Burr*²⁾, dass Ratten, die mit einer Nahrung bestehend aus Casein, Zucker, Salzmischung, entfetteter Hefe und einem Zusatz von Vitamin A und Vitamin D, also fettfrei ernährt wurden, schwer erkrankten: junge Tiere stellten das Wachstum ein, ausgewachsene zeigten Schuppenbildung der Haut (Ekzem- und Dermatitis-artige Erscheinungen), Schwellung des Schwanzendes, die später in Nekrose überging („Schachtelhalmschwanz“), Vermehrung der Schuppen in den Haaren, auf dem Rücken und am Hals, Albuminurie; schliesslich gingen die Tiere ein. Bei etwas veränderter Nahrung haben *Schneider*, *Steenbock* und *Platz*³⁾ ein noch schwereres Krankheitsbild erzielt („Akrodynie“). Dieser neuen Diät fehlte die Hefe und vom B-Komplex waren nur Aneurin und Lactoflavin zugesetzt. Wurde der *Schneider-Steenbock-Platz*-Kost getrocknete Brauerhefe, die den gesamten Vitamin B-Komplex enthält, zugefügt, so trat das mit der *Burr*- und *Burr*-

¹⁾ *T. Reichstein, H. G. Fuchs, Helv. 23, 658 (1940).*

²⁾ *J. Biol. Chem. 82, 345 (1929).*

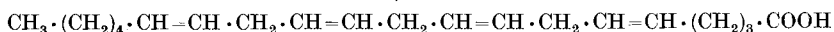
³⁾ *J. Biol. Chem. 132, 539 (1940).*

Nahrung erzeugte mildere Krankheitsbild auf. Die Ratte erträgt das Fehlen jeglichen Fettes in der Diät länger als den Ausfall einzelner Vitamine der B-Gruppe.

Die durch Fettmangel bedingten Ausfallerscheinungen lassen sich, wie bereits *Burr* und *Burr* feststellten, durch Linolsäure oder (etwas weniger leicht) durch Linolensäure heilen. Die ungesättigten Fettsäuren, die deshalb als lebensnotwendige Ergänzungsstoffe der Nahrung aufgefasst wurden, erhielten die Gruppenbezeichnung „Vitamin F“. Die Zuordnung dieser ungesättigten Carbonsäuren zu den Vitaminen hat allerdings nicht überall Zustimmung gefunden.

Bis heute sind nur verhältnismässig wenige ungesättigte Fettsäuren als ähnlich wirksam wie die Linolsäure befunden worden. Ausser den beiden oben genannten hat sich Arachidonsäure wirksam erwiesen¹⁾, ferner nach *Erich Schneider*²⁾ Oktadecadiensäure (offenbar $\Delta^{9,11}$ -Oktadecadiensäure). Weiter sollen anstelle von Linolsäure in Frage kommen: Elaeostearinsäure, eine dreifach ungesättigte Keto-fettsäure des Oiticicaöls, die Licansäure und die vierfach ungesättigte Parinarsäure³⁾, doch bedürfen diese Angaben der Bestätigung. Für die Gesamtheit der wirksamen Fettsäuren wird häufig auch die Bezeichnung essentielle Fettsäuren benutzt. Ölsäure kann die Linolsäure nicht ersetzen. Dagegen haben *Schneider*, *Steenbock* und *Platz*⁴⁾ festgestellt, dass die Acrodynie auch durch einen fettsäurefreien Reiskleie-Extrakt geheilt wird, in dem Vitamin B₆ zusammen mit einem „Filtratfaktor“ die wirksamen Bestandteile darstellen. Vitamin B₆ allein ist unwirksam.

Die bisherigen Beobachtungen lassen somit klare Beziehungen zwischen der Konstitution der essentiellen Fettsäuren und ihrer biologischen Wirkung nicht erkennen. Die wirksamen Säuren besitzen, soweit ihre Konstitution bekannt ist, alle unverzweigte Struktur und zwei bis vier ungesättigte Kohlenstoffbindungen. Für Arachidonsäure wurde kürzlich⁵⁾ die Formel



sehr wahrscheinlich gemacht.

Wir hielten es von einem gewissen Interesse, auch andere ungesättigte Carbonsäuren auf ihre Wirksamkeit bei ernährungsbedingter Akrodynie bzw. Dermatitis zu prüfen.

Von den fünf ungesättigten Fettsäuren, die Dr. *M. Reinert* im pharmakologischen Laboratorium der *F. Hoffmann-La Roche & Co.*,

¹⁾ Vgl. dazu *Hume, Nunn, Smedley-McLean, Henderson Smith*, *Biochem. J.* **34**, 879 (1940).

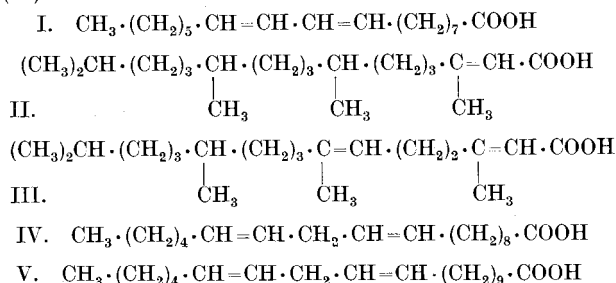
²⁾ *Klin. Wochenschr.* **20**, 437 (1941).

³⁾ *Kaufmann und Baltes*, *Fette u. Seifen* **1938**, Nr. 48, 302.

⁴⁾ *J. Biol. Chem.* **132**, 539 (1940).

⁵⁾ *Dolly, Nunn, Smedley-McLean*, *Bioch. J.* **34**, 1422 (1940); *Mowry, Brode, Brown*, *J. Biol. Ch.* **142**, 679 (1942).

Basel, untersuchte, ist eine schon früher in dieser Richtung geprüft worden, die $\Delta^{9,11}$ -Oktadecadiensäure (I)¹⁾. Zwei weitere haben wir vor einiger Zeit beschrieben: Δ^2 -Phytensäure (II)²⁾ und $\Delta^{2,6}$ -Phytadiensäure (III)³⁾. Schliesslich haben wir erstmals dargestellt: eine Homolinolsäure ($\Delta^{10,13}$ -Nonadecadiensäure) IV und die $\Delta^{11,14}$ -Eikosadiensäure (V).



Homolinolsäure ($\Delta^{10,13}$ -Nonadecadiensäure, IV) stellten wir aus Linolsäure über das Säurechlorid und Diazoketon nach der *Arndt-Eistert'schen* Aufbaumethode her. Ihre Konstitution wurde durch Abbau mit Ozon, der zu reiner Sebacinsäure führte, sichergestellt. Aus der $\Delta^{10,13}$ -Nonadecadiensäure liess sich dann auf analogem Weg, d. h. über das Säurechlorid und das mit Diazomethan daraus erhaltene Diazoketon, die $\Delta^{11,14}$ -Eikosadiensäure gewinnen.

Diese beiden höheren Homologen der Linolsäure interessierten uns vor allem im Zusammenhang mit der Frage, ob solche Säuren im Organismus der β -Oxydation unterliegen; in diesem Fall würden sich aus der $\Delta^{11,14}$ -Eikosadiensäure Linolsäure bilden und die $\Delta^{11,14}$ -Eikosadiensäure müsste Linolsäure als essentielle Fettsäure vertreten können. Durch β -Oxydation der $\Delta^{10,13}$ -Nonadecadiensäure (Homolinolsäure) wäre andererseits als erste Abbaustufe ein niedrigeres Homologe der Linolsäure zu erwarten, über dessen biologische Wirksamkeit keine Voraussage möglich ist. Wenn aber die Wirkung der Linolsäure nicht dieser Verbindung selbst, sondern irgendwelchen, aus ihr im Organismus hervorgehenden Abbauprodukten zukommt, so bestand wiederum die Möglichkeit, dass die $\Delta^{11,14}$ -Eikosadiensäure, vielleicht auch die $\Delta^{10,13}$ -Nonadecadiensäure zu denselben biologisch aktiven Spaltstücken abgebaut werden.

Verschiedene Bearbeiter dieses Gebietes haben die Frage erörtert, ob Linolsäure, Linolensäure und Arachidonsäure, die drei ungesättigten Säuren, die mit Sicherheit die *Burr-Burr'sche* Mangelkrankheit heilen, als solche in den Stoffwechsel eingreifen oder ob sie zuerst in andere Verbindungen umgewandelt werden, welche die eigent-

¹⁾ *Erich Schneider*, *Klin. Wochenschr.* **20**, 437 (1941).

²⁾ *P. Karrer, A. Epprecht und H. Koenig*, *Helv.* **23**, 272 (1940).

³⁾ *P. Karrer, H. Koenig*, *Helv.* **24**, 304 (1941).

lichen aktiven Prinzipien sind. So sind *Smedley-McLean* und *Hume*¹⁾ der Ansicht, dass die Linol- und Linolensäure zwar die Umsetzung und Speicherung der Fette begünstigen können, dass sie aber vor allem zur Bildung von noch stärker ungesättigten Fettsäuren, z. B. Arachidonsäure, dienen, ohne welche Zell- oder Gewebbildung nicht möglich sei.

Burr, Brown, Kass und *Lundberg* finden dagegen Linolsäure zur Verhinderung und Heilung von Fettmangelzuständen besser geeignet als Linolensäure oder Arachidonsäure²⁾ und sie sind weiterhin der Auffassung³⁾, dass die Wachstums- und Hautschädigungen fettfrei ernährter Ratten durch Linolsäure, Linolensäure, Arachidonsäure und durch die ungesättigten Säuren des Lebertrans verschieden beeinflusst werden und sich diese daher nicht gegeneinander austauschen lassen. In einem gewissen Gegensatz dazu steht der Befund von *Hume, Nunn, Smedley-McLean* und *Henderson Smith*⁴⁾, dass der Arachidonsäure-methylester bezüglich Wachstumswirkung dem Linolsäure-methylester überlegen sei, während hinsichtlich der Heilung der Hautschäden beide Ester ungefähr gleich starke Wirkung besitzen sollen. Linolsäure wird als etwa sechsmal aktiver als Linolensäure betrachtet. — Auch *Turpeinen*⁵⁾ fand Arachidonsäure in bezug auf die Gewichtszunahme dreimal wirksamer als Linolsäure; die Hautschäden werden dagegen von den Estern beider Säuren ungefähr gleich rasch geheilt.

Auf Grund anderer Versuche vermuten *Bernhard* und *Schönheimer*⁶⁾, dass Linolsäure vom tierischen Organismus sehr wahrscheinlich nicht synthetisiert werden kann. Als diese Forscher Tieren längere Zeit Deuteriumverbindungen verabfolgten, konnten sie zeigen, dass die gesättigten Fettsäuren im Organismus Deuterium aufgenommen hatten, also im Tierkörper synthetisiert worden waren, während sich die isolierte Linolsäure und eine ebenfalls abgetrennte Oktadecatriensäure Deuterium-frei erwiesen.

Den Rattenversuchen, welche im pharmakologischen Laboratorium von *F. Hoffmann-La Roche & Co.*, Basel, mit unseren fünf obengenannten Säuren und mit Linolsäure ausgeführt wurden, lag die sog. *Steenbock-Diät* zugrunde. Die Tiere erhielten eine Kost, bestehend aus:

	Glucose	78%		
	Casein	18%		
	Salzgemisch	4%		
Dazu täglich:	β -Carotin (Vitamin A)	10 γ	Aneurin (Vitamin B ₁)	10 γ
	Calciferol (Vitamin D)	5 γ	Lactoflavin (Vitam. B ₂)	20 γ
	Ephynal (Vitamin E)	25 γ		

¹⁾ Lancet **241**, 327 (1941). ²⁾ J. Nutr. **17**, 14 (1939) (Suppl.).

³⁾ Proc. Soc. exptl. Biol. Med. **44**, 242 (1940).

⁴⁾ Biochem. J. **34**, 879 (1940); **32**, 2162 (1938). ⁵⁾ J. Nutr. **15**, 351 (1938).

⁶⁾ J. Biol. Chem. **133**, 707 (1940); vgl. auch *K. Bernhard, Heidi Steinhauser* und *François Bullet*, Helv. **25**, 1313 (1942).

Die Heilversuche mit den ungesättigten Fettsäuren dauerten jeweils 21 Tage und wurden an leicht bis mittelschwer erkrankten Tieren etwa 5—6 Wochen nach Beginn der Mangelfütterung vorgenommen. Die Präparate von ungesättigten Säuren kamen täglich zur Verfütterung. Die beobachteten Resultate sind folgende:

1. Linolsäure. Diese Säure vermag Akrodynie, erzeugt an Ratten durch die *Steenbock*-Diät, in Tagesdosen von 30—40 mg meistens zu heilen, sofern die Erkrankung der Tiere nicht zu weit fortgeschritten ist (37 Versuchstiere). Sind die Tiere mittelschwer erkrankt, dann gelingt durch Verabreichung der genannten Linolsäuremengen wohl eine deutliche bis weitgehende Besserung der Symptome, aber nur selten völlige Wiederherstellung. Viel leichter und sicherer heilt die Akrodynie aus, wenn die Linolsäurebehandlung mit einer gleichzeitigen Verabreichung von Adermin (Vitamin B₆), Pantothen-säure, Nicotinsäure-amid und Cholinchlorid kombiniert wird, die mit den in der *Steenbock*-Diät enthaltenen Vitaminen B₁ und B₂ den Hauptbestandteil des Vitamin B-Komplexes bilden (6 Versuchstiere).

Werden die Tiere in einem nicht zu weit fortgeschrittenen Stadium der Akrodynie in Behandlung genommen, so können sie auch allein durch Hefe bzw. die Mischung von Vitamin B₆, Pantothen-säure, Nicotinsäure-amid und Cholinchlorid geheilt werden (ohne Linolsäurezugabe). Ist die Akrodynie dagegen schon sehr weit vorgeschritten, so lässt sich durch alleinige Verabreichung der Linolsäure oder der Vitamine des B-Komplexes keine vollständige Heilung erzielen, sondern höchstens an einzelnen Tieren eine weitere Verschlimmerung des Zustandes noch einige Zeit aufhalten. Dagegen tritt auch bei diesen schwerkranken Tieren eine vollständige Heilung ein, wenn die Vitamine des B-Komplexes gleichzeitig mit der Linolsäure verabreicht werden. Andererseits geht aus ausgedehnten, in anderem Zusammenhang ausgeführten Versuchen hervor, dass trotz fettfreier Diät bei ausreichender Versorgung mit den erwähnten Faktoren des Vitamin B-Komplexes ohne Zulage von Linolsäure Akrodynie-Symptome oder sonstige pathologische Hauterscheinungen nicht auftreten. Es scheint demnach, dass bei der gewählten fettfreien Diät die Ratten bei ausreichender Versorgung mit den Faktoren des Vitamin B-Komplexes imstande sind, den Fettsäurestoffwechsel so zu regulieren, dass eine besondere Linolsäurezufuhr nicht nötig ist, während beim Fehlen von Vitamin B₆ und Pantothen-säure die Zufuhr von Linolsäure die Ausfallerscheinungen nur im Anfangsstadium zu korrigieren vermag.

2. Phytensäure, Phytadiensäure und $\Delta^{10,13}$ -Nonadeciadiensäure (Homolinolsäure) besitzen, in Dosen bis zu 50 mg täglich während 21 Tagen verfüttert, keine sicher heilende oder bessernde

Wirkung auf akrodyniekrankte Ratten. Die Gewichtskurve wird nicht deutlich günstig beeinflusst und das Leben nicht erhalten (26 Versuchstiere).

3. $\Delta^{11,14}$ -Eikosadiensäure vermag in 50 mg-Tagesdosen wohl leichter erkrankte Tiere am Leben zu erhalten, nicht aber die Akrodynie zu bessern oder deren Fortschreiten zu verhindern (5 Versuchstiere mit 50 mg-Tagesdosen, 7 mit 30 mg-Tagesdosen).

4) $\Delta^{9,10}$ -Octadecadiensäure verursachte oral in der täglichen Dosis von 20 mg vorübergehenden Gewichtsanstieg, hatte aber keine Wirkung auf die Akrodynie. Auch eine Tagesdosis von 80 mg war nicht sicher wirksam. Die Angabe von *Erich Schneider*¹⁾, dass die $\Delta^{9,10}$ -Octadecadiensäure Linolsäure an Wirksamkeit übertreffe, findet somit in diesen Versuchen keine Bestätigung.

Aus diesen Tierversuchen mit den fünf verschiedenen ungesättigten Carbonsäuren ergibt sich, dass keine der geprüften fünf Verbindungen die Linolsäure im Heilungsversuch ersetzen konnte. Man wird aus der Unwirksamkeit der $\Delta^{11,14}$ -Eikosadiensäure ferner die Schlussfolgerung ziehen müssen, dass diese im Organismus der Ratte nicht oder nicht in erheblichem Umfang durch β -Oxydation zu Linolsäure abgebaut wird.

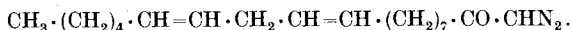
Für die Ausführung der Tierversuche sprechen wir der Chemischen Fabrik *F. Hoffmann-La Roche & Co. A.G.*, Basel, unseren verbindlichsten Dank aus.

Experimenteller Teil.

$\Delta^{10,13}$ -Nonadecadiensäure (Homolinolsäure).

1. Linolsäurechlorid. 25 g Linolsäure und 44 g Thionylchlorid werden 2 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluss zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch blieb über Nacht stehen; hierauf wurde der Überschuss an Thionylchlorid abgedampft und das gebildete Linolsäurechlorid zweimal im Vakuum fraktioniert. Ausbeute 18 g Chlorid vom Sdp. 159° bei 0,09 mm.

2. Diazoketon



Zu einer gekühlten Lösung von Diazomethan in Äther, dargestellt aus 35 g Nitrosomethylharnstoff, liess man 14 g Linolsäurechlorid langsam zutropfen und bewahrte das Reaktionsgemisch über Nacht im Eisschrank auf. Hierauf blieb es 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und wurde schliesslich vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende Diazoketon haben wir ohne weitere Reinigung der Zersetzung unterworfen.

3. $\Delta^{10,13}$ -Nonadecadiensäure. Das rohe Diazoketon wurde in 100 cm³ Äthylalkohol aufgenommen, die Lösung auf 60° erwärmt und hierauf wurden portionenweise kleine Mengen einer

¹⁾ Klin. Wochenschr. **20**, 437 (1941).

Aufschlammung von frisch gefälltem Silberoxyd in Alkohol eingetragen. Wenn die starke Stickstoffentwicklung nachliess, setzte man eine neue Menge der Silberoxydaufschlammung zu. Nach Abklingen der Reaktion wurde die Flüssigkeit noch 15 Minuten zum Sieden erhitzt, filtriert, im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und diese Lösung dreimal mit 0,5-n. wässriger eiskalter Natronlauge schnell ausgeschüttelt. Die Natronlauge entzieht der Ätherschicht die darin vorhandenen freien Säuren (Linolsäure? $\Delta^{10,13}$ -Nonadecadiensäure?), die wir nicht näher untersuchten.

Die durch Silberabscheidung dunkel gefärbte Ätherschicht haben wir mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen, getrocknet, eingedampft und den Rückstand im Hochvakuum destilliert. Die Hauptmenge destillierte unter 0,1 mm Druck bei 163°.

Diese Fraktion unterwarfen wir der Verseifung mit 1-n. alkoholischer Kalilauge. Wasserbadtemperatur, Verseifungszeit 2 Stunden. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Die alkalische, wässrig-alkoholische Schicht schied nach dem Ansäuern ein Öl aus, das wir mit Äther auszogen. Der ätherische Extrakt wurde getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und hierauf im Hochvakuum rektifiziert. Dabei ging die $\Delta^{10,13}$ -Nonadecadiensäure unter 0,2 mm Druck als hellgelbe Flüssigkeit bei 177—178° über. Ausbeute 9 g.

$C_{19}H_{34}O_2$	Ber. C 77,47	H 11,65%
	Gef. „ 76,90	„ 11,75%

Abbau der $\Delta^{10,13}$ -Nonadecadiensäure mit Ozon. Wir behandelten 1,1 g der Säure, in 40 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst, 5 Stunden mit Ozon, verjagten hierauf das Lösungsmittel im Vakuum und kochten den Rückstand mit 50 cm³ 3-proz. Wasserstoffperoxyd 1 Stunde am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten und mehrstündigem Stehen hatte sich ein von wenig Öl durchsetzter Krystallbrei abgeschieden. Dieser wurde abgenutscht, in Wasser suspendiert und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Hierbei gingen geringe Mengen öligere Anteile mit den Wasserdämpfen über. Aus der nicht überdestillierten wässrigen Flüssigkeit, die man heiss filtrierte, schied sich beim Erkalten nahezu reine Sebacinsäure aus. Die Krystalle schmolzen nach dem Trocknen bei 131—132° (Smp. der Sebacinsäure 133°, der Azelainsäure 106,5°).

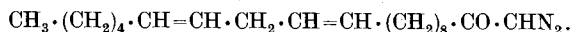
Durch diese Abbaureaktion wird bewiesen, dass es sich bei der oben beschriebenen Säure um eine $\Delta^{10,13}$ -Nonadecadiensäure handelt, von welcher selbstverständlich verschiedene cis-trans-isomere Formen existieren können.

$\Delta^{11,14}$ -Eikosadiensäure.

1. $\Delta^{10,13}$ -Nonadecadiensäurechlorid wurde aus 15 g der Säure und 25 g Thionylchlorid nach der für Linolsäurechlorid

oben beschriebenen Methode dargestellt. Nach zweimaliger Destillation im Hochvakuum erhielten wir 10 g des Säurechlorids als nahezu farblose Flüssigkeit vom Siedep. 173° (0,1 mm Druck).

2. Diazoketon



Auch bei der Herstellung dieses Diazoketons hielten wir uns an die Vorschrift, die wir für die Bereitung des niedrigeren homologen Diazoketons vorstehend gaben. Auf 10 g Säurechlorid wurde das aus 35 g Nitrosomethylharnstoff erhaltene Diazomethan zur Einwirkung gebracht.

3. $\Delta^{11,10}$ -Eikosadiensäure. Die *Arndt-Eistert'sche* Umlagerung des Diazoketons mit Silberoxyd in äthylalkoholischer Lösung und die Reinigung und Verseifung des gebildeten $\Delta^{11,14}$ -Eikosadiensäure-äthylesters erfolgte in gleicher Weise wie wir dies bei der Herstellung der $\Delta^{10,13}$ -Nonadecadiensäure beschrieben haben. Der Rohester destillierte unter 0,2 mm Druck bei 184°, die $\Delta^{11,14}$ -Eikosadiensäure unter 0,08 mm bei 198°. Nach einigem Stehen in der Kälte erstarrte die Säure krystallin. Ausbeute 5 g.

$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_2$	Ber. C 77,84	H 11,77%
	Gef. „ 77,4	„ 11,90%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

64. Carotinoide aus den Blüten von Winterastern.

Chrysanthemaxanthin

von P. Karrer und E. Jucker.

(12. II. 43.)

Die roten und gelben Blüten von Winterastern sind trotz ihrer intensiven Farben arm an Carotinoidpigmenten. Aus 5,45 kg getrockneten Kronblättern, die 19600 Blüten entstammten, konnten 430 mg eines rohen Gemisches von krystallisierten, aber noch unreinen Carotinoiden der Phytoxanthingruppe isoliert werden. Diese finden sich in den Blüten in veresterter Form vor; zum Zweck der Isolierung der Farbstoffe wurden die Ester aber verseift.

Der Hauptbestandteil dieses Phytoxanthin-Gemisches ist Xanthophyll. Daneben konnten wir in sehr kleinen Mengen zwei weitere krystallisierte Pigmente fassen und durch wiederholte Chromatographie und Krystallisation rein oder annähernd rein abtrennen.

Der eine dieser Farbstoffe besass den Smp. 176° unkor., 181° korr. und wies in Schwefelkohlenstoff und Äthanol folgende Absorptionsmaxima auf:

in CS_2	500,	469 $m\mu$
in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	472,	444 $m\mu$