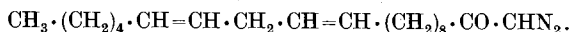


oben beschriebenen Methode dargestellt. Nach zweimaliger Destillation im Hochvakuum erhielten wir 10 g des Säurechlorids als nahezu farblose Flüssigkeit vom Siedep. 173° (0,1 mm Druck).

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 Phytoxanthin-Gruppe 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 $m\mu$

Die ätherische Lösung der Verbindung färbt sich beim Durchschütteln mit konz. wässriger Salzsäure nicht blau. Diese Eigenschaften, sowie die Lage des Farbstoffs im Chromatogramm (er befindet sich oberhalb des Xanthophylls, ist somit sauerstoffreicher) machen es sehr wahrscheinlich, dass Taraxanthin vorliegt. Für dieses, wenig verbreitete Carotinoid sind folgende Eigenschaften festgestellt worden¹⁾:

Smp. 184° (korr.) Opt. Schwerpunkte in CS₂ 501 469 mμ
 „ „ „ „ Benzin 472 443 mμ
 25-proz. wässrige Salzsäure+Farbstoff in Äther: keine Reaktion.

Der zweite in geringer Menge in den Asterblüten enthaltene Farbstoff wird noch stärker adsorbiert als das vorerwähnte Taraxanthin und findet sich daher im Chromatogramm oberhalb diesem. Er krystallisiert aus Methanol, in dem er ziemlich leicht löslich ist, in Blättchen, die unter dem Mikroskop gelb wie Zeaxanthin- oder Flavoxanthinkristalle aussehen. In Schwefelkohlenstoff zeigt die Verbindung Absorptionsmaxima bei 480, 451 mμ, in Alkohol bei 449,5, 422,5, 395 und 253 mμ (vgl. Fig. 1). Dieses spektrale Verhalten ist demjenigen des Flavoxanthins sehr ähnlich. Dass aber das Asterblütenpigment vom Flavoxanthin verschieden ist, wird durch sein Verhalten gegenüber konz., wässriger Salzsäure bewiesen. Schüttelt man seine ätherische Lösung mit solcher Salzsäure, so tritt keine Verfärbung ein, während sich Flavoxanthin unter diesen Bedingungen tief blau färbt. Auch die Lage des Pigments im Chromatogramm spricht gegen Flavoxanthin; dieses müsste unterhalb des Taraxanthins zu liegen kommen.

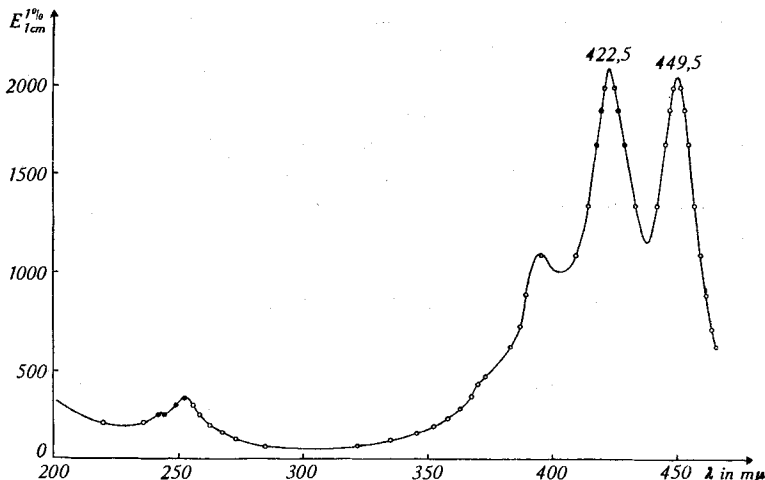


Fig. 1.

Absorptionskurve des Chrysanthemaxanthins in Äthanol.

¹⁾ Kuhn und Lederer, Z. physiol. Ch. **200**, 108 (1931).

In diesem, in sehr geringen Mengen in den Asterblüten enthaltenen Farbstoff liegt daher ein bisher unbekanntes Carotinoid vor, dem wir die Bezeichnung Chrysanthemaxanthin geben. Nach dessen Lage im Chromatogramm oberhalb des Taraxanthins dürfte es sauerstoffreich sein und mindestens vier, evtl. sogar mehr Sauerstoffatome enthalten.

Experimenteller Teil.

Die abgeschnittenen und getrockneten Kronblätter der ca. 19 600 roten und gelben Winterastern wogen 5,450 kg. Das gemahlene Material wurde in vier gleiche Teile geteilt und jeder Teil für sich mit ca. 12 Liter Petroläther 36 Stunden erschöpfend extrahiert. Die so gewonnenen Auszüge engte man auf je ca. 300 cm³ ein und verseifte sie mit je 400 cm³ 12-proz. methanolischer Kalilauge. Die Einwirkung der Lauge erfolgte bei Zimmertemperatur und dauerte ca. 16 Stunden. Nach Beendigung der Verseifung wurde jede Portion mit etwa 500 cm³ Petroläther versetzt, wobei der grösste Teil der Farbstoffe in die Alkoholschicht ging. Letztere engte man hierauf im Vakuum so weit ein, als es das starke Schäumen zuließ. Hierauf wurden die alkoholischen Schichten ausgeäthert, die Ätherauszüge mit Wasser gewaschen, der Äther abdestilliert, der harzige, dunkelrote Rückstand zweimal in Benzol aufgenommen und das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft, so dass alle Spuren von Methanol vertrieben waren. Auf diese Weise erhielten wir aus dem gesamten pflanzlichen Material 35 g dunkelrotes Harz. Diesem Harz wurde der Farbstoff durch Auskochen mit Methanol entzogen. In dem Masse wie der Farbstoff herausgelöst wurde, blieben farblose Produkte zurück, die vermutlich aus Kohlenwasserstoffen und Sterinen bestehen. Nach dieser Reinigungsoperation haben wir die methanolischen Farbstofflösungen im Vakuum eingedampft, durch zweimaliges Aufnehmen in Benzol und Verdampfen des Lösungsmittels letzte Methanolreste entfernt, den Rückstand in 50 cm³ Benzol aufgenommen und an Aluminiumoxyd chromatographiert. (Durchmesser der Absorptionsschicht 5 cm, Höhe 45 cm). Für die Entwicklung des Chromatogramms wurden zunächst 3 Liter Benzol, dann 2 Liter einer Mischung von Benzol und Äther (1:1) verwendet. Nach der Entwicklung enthielt das Chromatogramm folgende Schichten (von oben nach unten):

- | | |
|--------------------------|---|
| 1. 2 cm, gelb-orange | Absorptionsmaxima in CS ₂ 499, 468 m μ |
| 2. 18 cm, dunkelorange | „ „ „ 500, 469 m μ |
| 3. 6 cm, auslaufend gelb | Spektrum unscharf |
| 4. ½ cm, karmin | Spektrum unscharf. |

Die Elution erfolgte mit einer Mischung von Methanol und Äther (1:4). Die erste und zweite Schicht zeigten ziemlich scharfe

Absorptionsbanden, während die dritte Schicht nur Spuren von Farbstoffen enthielt. Aus dem Eluat der ersten und zweiten Schicht krystallisierte eine kleine Menge Xanthophyll aus, der Rest besass zunächst harzige Beschaffenheit. Diese Rückstände haben wir in Methanol gelöst, die Methanollösung mit Petroläther überschichtet und mit Wasser versetzt. Nach dem Stehen im Eisschrank krystallisierte der Farbstoff aus. Nach zweimaligem Wiederholen dieser Operation hatten wir 430 mg krystallisierten Farbstoff in Händen, der aber zum grössten Teil aus Xanthophyll bestand.

Trennung der Carotinoide.

Das Carotinoid-Gemisch wurde in 50 cm³ Benzol gelöst und in einer Zinkcarbonatsäule chromatographiert. Wir entwickelten das Chromatogramm mit einem Liter Benzol und trennten, da die Chromatogrammsäule keine Schichten aufwies, sondern eine einheitliche, von oben nach unten an Farbstärke zunehmende orange Zone hatte, die Säule empirisch in sechs gleich hohe Schichten. Die Eluate der sechs Schichten wiesen folgende Spektren auf:

Schicht	Absorptionsmaxima in CS ₂
1.	499, 469 m μ unscharf
2. B ₇	477, 448 m μ
3. B ₅ B ₆	504, 477, 448 m μ
4. B ₄	501, 472 m μ
5. B ₃	509, 475 m μ
6. B ₂	509, 477 m μ

Die Eluate wurden jedes für sich im Vakuum eingedampft, in sehr wenig Methanol aufgenommen und zur Krystallisation in den Eisschrank gestellt. Die Krystalle zeigten folgende Spektren:

Schicht	Absorptionsmaxima in CS ₂	Gewicht
1.	Keine Krystallisation	—
2.	479, 448 m μ	3,2 mg = B ₇
3.	502, 478, 448 m μ	9,3 mg = B ₅ + B ₆
4.	503, 472 m μ	4,2 mg = B ₄
5.	509, 476 m μ	40 mg = B ₃
6.	509, 477 m μ	55 mg = B ₂

Die Krystalle aus den Zonen 5 und 6 erwiesen sich als Xanthophyll. Schicht 3 stellte ein Gemisch dar und wurde deshalb noch einmal auf Zinkcarbonat chromatographiert. (Höhe der Zinkcarbonatschicht

15 cm, Durchmesser 1,5 cm). Das Chromatogramm liess folgende Schichten erkennen:

Schicht	Höhe	Farbe	Absorptionsmaxima in CS ₂	Ausbeute nach der Krystallisation
1. = B ₅	1,5 cm	orange	481, 451 m μ	1,04 mg
2. = B ₆	1,5 cm	orange	502, 471 m μ	0,9 mg
3.	1,0 cm	karmin	—	—

Das Eluat der vierten Schicht des I. Chromatogramms (B₄) ergab 4,2 mg des Farbstoffes. Dieser wurde noch einmal aus sehr wenig Methanol umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug dann 2,4 mg. Der auf diese Weise gereinigte Farbstoff hatte nach einstündigem Trocknen bei 100° im Vakuum von 0,03 mm einen Schmelzpunkt von 176° unkorrr. Nach dem Umkrystallisieren lagen die Maxima der Absorptionsbanden in Schwefelkohlenstoff bei 500, 469 m μ , in alkoholischer Lösung bei 472 und 444 m μ . Eine kleine Probe des Farbstoffs in Äther gelöst und mit konz. Salzsäure versetzt rief keine Blaufärbung hervor. Diese letztere Eigenschaft, zusammen mit dem beobachteten Schmelzpunkt und den Absorptionsmaxima in Schwefelkohlenstoff und Alkohol, sowie die Lage des Farbstoffs im Chromatogramm machen es sehr wahrscheinlich, dass es sich um Taraxanthin handelt.

Das Eluat der 1. Schicht des II. Chromatogramms (B₅) ergab nach der Umkrystallisation 1,04 mg des Farbstoffes. Dieser zeigte Absorptionsmaxima (in Schwefelkohlenstoff) bei 480,5 und 451 m μ . Sein Schmelzpunkt im evakuierten Röhrchen lag bei 176—177° unkorrr., dürfte sich aber bei der Bearbeitung bzw. Reinigung grösserer Materialmengen noch erhöhen lassen. Auch dieses Pigment färbt sich unter der Wirkung konz. wässriger Salzsäure nicht blau. Seine Absorptionskurve in alkoholischer Lösung wird durch Fig. 1 dargestellt. Für dieses neue Carotinoid wird die Bezeichnung Chrysanthemaxanthin vorgeschlagen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.