

7—8 $m\mu$ erreicht. Wir vermuteten daher, dass beim Auflösen des Xanthophyll-epoxyds in Chloroform, das längere Zeit gestanden hatte, die erwähnte Umwandlung in das kürzerwellig absorbierende Pigment erfolgt, was auch die nähere Untersuchung bestätigte. Die sehr geringe Menge Chlorwasserstoff, die das Chloroform enthielt, war für die Auslösung des Umwandlungsprozesses ausreichend, und sie war andererseits nicht so gross, dass die neu entstandenen Carotinoide (es handelt sich um 2 Isomere) Schaden litten und weiter verändert wurden. Für den Ablauf des Vorgangs ist ein 3 bis 5 Minuten langes Verweilen des Xanthophyll-epoxyds in Chloroform ausreichend; die Bildung der neuen Pigmente verläuft dann vollständig und mit guten Ausbeuten, und die beiden neu entstandenen Farbstoffe kristallisieren ausgezeichnet.

Die beiden Umwandlungsprodukte sind Flavoxanthin $C_{40}H_{56}O_3$ und Chrysanthemaxanthin $C_{40}H_{56}O_3$, die wir im Zinkcarbonat-Chromatogramm trennten. Es ist denkbar, dass sich diese beiden partialsynthetischen Farbstoffe von natürlichem Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin in ihrer Konfiguration an den neu entstandenen asymmetrischen C-Atomen 3 (Formel III) unterscheiden; diese Frage bedarf noch der Abklärung. In der Konstitution stimmen die künstlich dargestellten beiden Carotinoide mit den natürlichen jedoch überein.

Flavoxanthin ist schon längere Zeit bekannt¹⁾. Man hat angegeben, dass es 3 nach *Zerewitinoff* nachweisbare aktive Wasserstoffatome, also 3 Hydroxyle enthalte¹⁾²⁾. Aber zahlreiche neue, möglichst exakte Bestimmungen, die wir ausführten, zeigten, dass im Flavoxanthin nur 2 Hydroxyle vorkommen. Die gefundenen Werte bewegten sich zwischen 2,0 und 2,4 aktiven H-Atomen und Vergleichungsversuche mit Xanthophyll, das 2 Hydroxylgruppen besitzt, ergaben für dieses ebenfalls Werte, die 2,3 aktiven H-Atomen entsprachen. Flavoxanthin besitzt demnach 2 Hydroxyle; das dritte Sauerstoffatom muss in ätherartiger Bindung stehen. Wässrige, konzentrierte Salzsäure, die man mit einer ätherischen Flavoxanthinlösung schüttelt, färbt sich blau.

Chrysanthemaxanthin haben wir in Blüten einer Winteraster vor 2 Jahren entdeckt³⁾ und später in grösserer Menge aus Ginsterblüten isoliert⁴⁾. Auch bei diesem Farbstoff führt die *Zerewitinoff*-Bestimmung zu Werten, die 2,2—2,4 aktiven H-Atomen entsprechen. Es ist daraus zu schliessen, dass er wie Flavoxanthin 2 Hydroxyle und ein Äther-Sauerstoffatom enthält. In der Lage der Absorptionsmaxima stimmen Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin ebenfalls völlig

¹⁾ *Kuhn und Brockmann, Z. physiol. Ch.* **213**, 192 (1932).

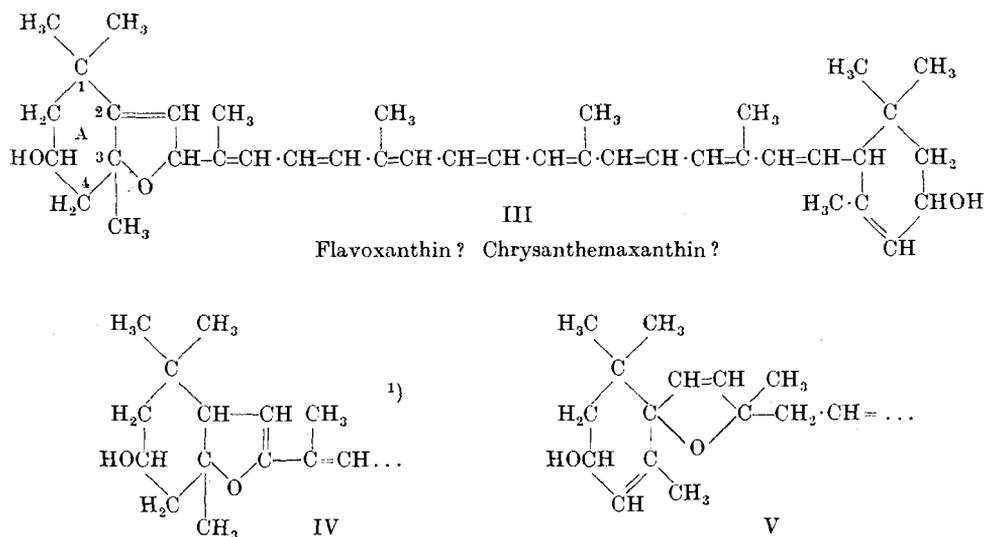
²⁾ *P. Karrer und J. Rutschmann, Helv.* **25**, 1144 (1942).

³⁾ *P. Karrer und E. Jucker, Helv.* **26**, 626 (1943).

⁴⁾ *P. Karrer, E. Jucker, Helv.* **27**, 1587 (1944).

überein. Der einzige grössere Unterschied (neben einer Schmelzpunktsdifferenz von 5°) liegt im Verhalten zu konzentrierter, wässriger Salzsäure, indem Chrysanthemaxanthin bei dieser Reaktion keine Blaufärbung gibt.

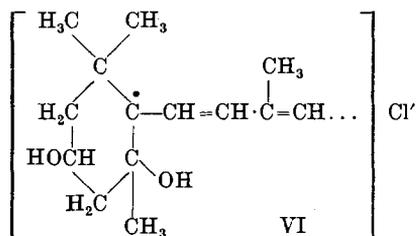
Die Einwirkung von geringen Mengen Chlorwasserstoff auf Xanthophyll-epoxyd führt somit zu zwei isomeren Farbstoffen (Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin), welche noch die beiden im Xanthophyll-epoxyd vorhandenen Hydroxyle enthalten und dazu ein beständigeres, Sauerstoff-haltiges Ringsystem, in dem der Sauerstoff in ätherartiger Bindung steht. Überlegt man sich, welcher Art dieses heterocyclische Ringsystem sein kann, so kommt man zu den Formeln III, IV und V, die man sich aus einer Verbindung der Struktur I hervorgegangen denken kann.



Das Absorptionsspektrum des Flavoxanthins und Chrysanthemaxanthins harmonisiert aber nur mit der Struktur III. Ein Farbstoff der Formel IV müsste längerwellig, ein solcher der Formel V kürzerwellig absorbieren. Formel III scheint daher die wahrscheinlichste für Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin zu sein.

Die Verbindung III kann aus dem Zwischenprodukt, das aus Xanthophyll-epoxyd und HCl voraussichtlich entstehen wird, unter der Einwirkung von Alkali oder Wasser hervorgegangen sein:

¹⁾ Diese Variante könnte sich nur aus III durch nachträgliche Verschiebung der ersten Doppelbindung bzw. deren Einbeziehung in die Konjugation der übrigen Doppelbindungen bilden.



Mit Formel III für Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin lassen sich die bisher bekannten Eigenschaften der beiden Verbindungen, auch ihre Absorptionsspektren, deren Maxima in Schwefelkohlenstoff ca. 22 m μ kürzerwellig als diejenigen des Xanthophyll-epoxyds liegen, befriedigend erklären. Sie kann ferner die grössere Stabilität des Flavoxanthins und Chrysanthemaxanthins, verglichen mit derjenigen des Xanthophyll-epoxyds, verständlich machen. Doch bedarf sie der weiteren Überprüfung und Sicherung.

Die Isomerie von Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin hat vermutlich eine sterische Ursache. Strukturisomerie ist deswegen unwahrscheinlich, weil beide Farbstoffe identische Absorptionsspektren besitzen. Es wäre z. B. möglich, dass die Isomerie darauf beruht, dass im Ring A (Formel III) beim einen Pigment Hydroxylgruppe und Äther-Sauerstoff cis-ständig stehen, im anderen trans-Lage haben. Dass sich aus Xanthophyll-epoxyd zwei solche Isomere gleichzeitig bilden könnten, ist verständlich. Aber auch dieses Isomerieproblem bedarf weiterer Abklärung.

Der Weg, auf dem wir Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin aus Xanthophyll gewonnen haben, dürfte derjenige sein, auf dem die beiden Farbstoffe auch in der Pflanze entstehen: zuerst Oxydation des Xanthophylls zum Xanthophyll-epoxyd und nachher Umwandlung dieser Verbindung durch die Säuren der pflanzlichen Zellen in Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin. Diese Reaktionsmöglichkeit haben wir schon vor 2 Jahren¹⁾ für Flavoxanthin vermutungsweise besprochen, wobei allerdings für dieses Carotinoid noch eine Formel mit 3 OH-Gruppen angenommen worden war. Bezeichnenderweise scheinen Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin in den Pflanzen öfters zusammen und in Gesellschaft mit Xanthophyll aufzutreten. Das gleichzeitige Vorkommen der 3 Pigmente in den Blüten des Besenginsters haben wir früher beschrieben²⁾. *J. Rutschmann* hat in unserem Laboratorium neuerdings festgestellt, dass früher isolierte Präparate von Flavoxanthin aus *Ranunculus acer*³⁾ ebenfalls etwas Chrysanthemaxanthin enthielten, das man früher nicht beachtete, das sich aber chromatographisch vom Flavoxanthin trennen lässt; in den *Ranunculus*-Blüten ist auch Xanthophyll nachgewiesen³⁾. Xanto-

¹⁾ P. Karrer, J. Rutschmann, Helv. 25, 1144 (1942).

²⁾ P. Karrer, E. Jucker, Helv. 27, 1587 (1944).

³⁾ R. Kuhn, Brockmann, Z. physiol. Ch. 213, 192 (1932).

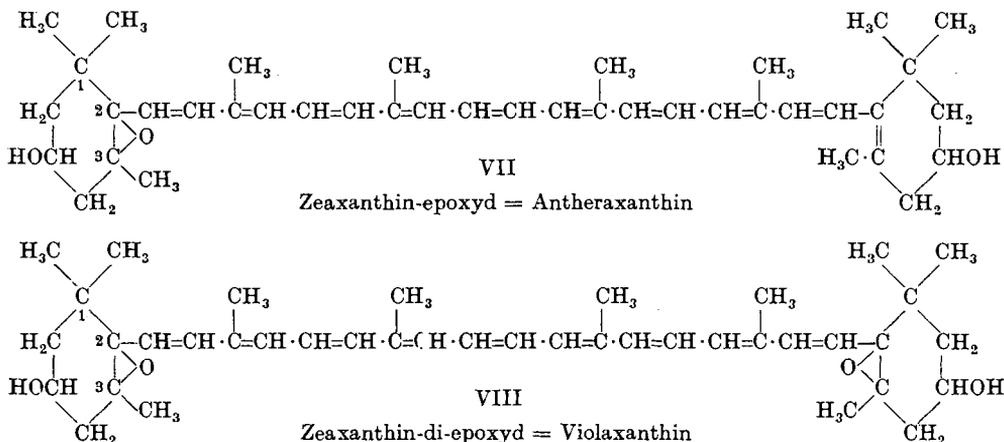
phyll-epoxyd, das bisher aus Naturprodukten nicht isoliert worden ist, dürfte wohl noch gefunden werden.

Vergleich einiger Eigenschaften von Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin.

	Flavoxanthin	Chrysanthema-xanthin
Formel	$C_{40}H_{56}O_3$	$C_{40}H_{56}O_3$
Zahl der Doppelbindungen . .	10 ¹⁾	10 ¹⁾
Zahl der Hydroxyle	2	2
Zahl der Äther-Sauerstoffatome	1	1
Smp.	180°	184—185°
Lage im Chromatogramm . .	oben	unten
Abs. Max. in CS ₂	479, 449 m μ	479, 449 m μ
Abs. Max. in Benzin	450, 421 m μ	450, 421 m μ
Reaktion mit konz. wässriger Salzsäure	blau (unbeständig)	farblos

II. Oxydationsprodukte des Zeaxanthins.

Auf Grund der bei der Xanthophylloxydation gemachten Erfahrungen war es wahrscheinlich, dass es auch gelingen würde, Zeaxanthin mit Phtalpersäure in ein Epoxyd VII überzuführen; da aber Zeaxanthin 2 β -Jononringe enthält, schien auch die Bildung eines Zeaxanthin-di-epoxydes VIII möglich.

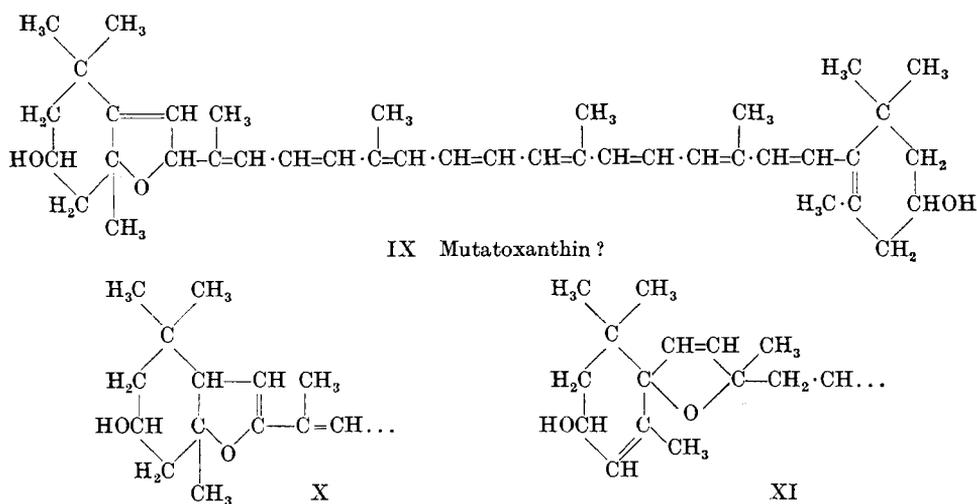


Beide Epoxyde liessen sich darstellen, Zeaxanthin-di-epoxyd entstand allerdings nur in kleiner Menge.

¹⁾ Bei der katalytischen Hydrierung der beiden Farbstoffe hat man früher wiederholt die Aufnahme von 10—11 Mol beobachtet. Nach dem heutigen Stand der Konstitutionsaufklärung kann nur die Zahl 10 als richtig angesehen werden.

Zeaxanthin-mono-epoxyd (Formel VII) erwies sich mit Antheraxanthin identisch, das der eine von uns mit *A. Oswald* vor Jahren aus den Staubgefäßen von *Lilium tigrinum* isoliert hatte¹⁾. Zeaxanthin-di-epoxyd (Formel VIII) ist identisch mit Violaxanthin, dessen Konstitution damit ebenfalls aufgeklärt ist. Dem Violaxanthin ist man in der Natur öfters begegnet, namentlich in gelben Blüten (*Viola tricolor*, *Tragopogon pratensis*, *Laburnum*, *Sinapis officinalis* usw.), aber auch in grünen Blättern und in Früchten (*Cucurbita maxima*, *Carica papaya* u. a. m.). Auch hier gilt der Vorbehalt, dass sich die natürlich vorkommenden und die künstlich dargestellten Verbindungen in der Konfiguration der beiden, bei der Synthese asymmetrisch gewordenen C-Atome 2 und 3 unterscheiden könnten. Diese Frage bleibt noch abzuklären.

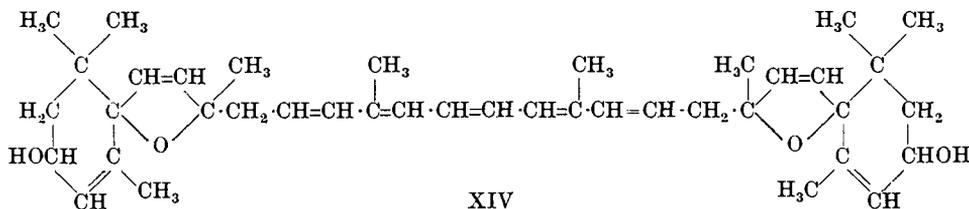
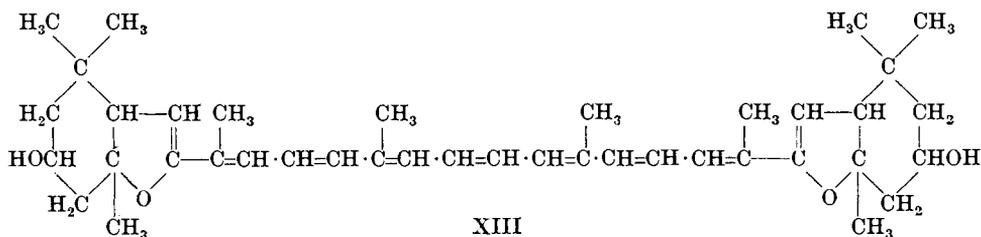
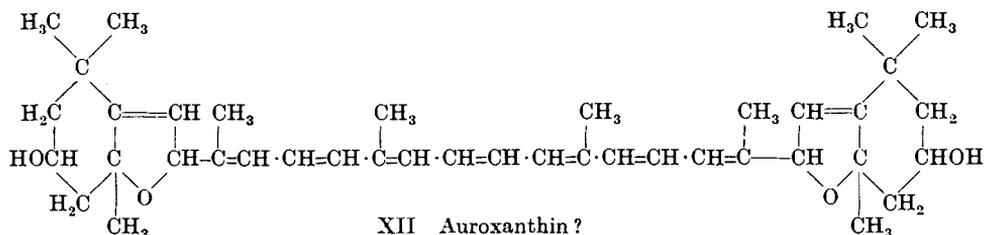
In analoger Weise, wie Xanthophyll-epoxyd durch Chlorwasserstoff-haltiges Chloroform in Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin verwandelt wird, lässt sich Zeaxanthin-epoxyd (Antheraxanthin) in eine isomere Verbindung überführen, die in Schwefelkohlenstoff Absorptionsmaxima besitzt, die 23 m μ kürzerwellig als beim Zeaxanthin-epoxyd liegen. Dieses Umwandlungsprodukt ist identisch mit Mutatoxanthin, das der eine von uns mit *Rutschmann*²⁾ kürzlich aus Violaxanthin durch Einwirkung verdünnter Salzsäure erhalten hatte. Mutatoxanthin besitzt die Formel C₄₀H₅₆O₃²⁾, enthält 10 Doppelbindungen²⁾ und 2 Hydroxylgruppen²⁾. Es kommen daher für diesen Farbstoff — in Analogie zum Flavoxanthin — die folgenden Strukturen in Frage (Formeln IX, X und XI), von denen — aus denselben Gründen, die für die Flavoxanthinformel diskutiert wurden — das Strukturbild IX das wahrscheinlichste ist.



¹⁾ Helv. 18, 1303 (1935).

²⁾ Helv. 27, 1684 (1944).

Damit werden auch die kürzlich¹⁾ beschriebenen Umwandlungen des Violaxanthins unter der Einwirkung von verdünnter methanolischer Salzsäure in Auroxanthin, Mutatoxanthin und Zeaxanthin dem Verständnis näher gebracht. Auroxanthin entsteht aus Violaxanthin (Zeaxanthin-di-epoxyd) durch Umlagerung beider äthylenoxydischer Ringe. Für Auroxanthin sind daher die Formeln XII, XIII und XIV in Betracht zu ziehen.



Mit Formel XII lassen sich alle bisher am Auroxanthin festgestellten Eigenschaften erklären: das Vorhandensein von 2 OH-Gruppen²⁾, die Aufnahme von 9 Mol H₂ bei der Hydrierung³⁾ (9 Kohlenstoffdoppelbindungen); das Absorptionsspektrum⁴⁾, das demjenigen entspricht, das man von einer Verbindung mit 7 konjugierten und 2 isolierten Doppelbindungen erwarten muss (in CS₂ Absorptionsmaxima bei 454 und 423 mμ⁴⁾). Weniger gut wären die Lagen der Absorptionsmaxima im Spektrum des Auroxanthins mit den Formeln XIII und XIV vereinbar. Das Maximum der längstwelligsten Bande in Schwefelkohlenstoff sollte für eine Substanz der Formel XIII (9 konjugierte Doppelbindungen) bei ca. 475—480 mμ liegen, während

¹⁾ Helv. 27, 1684 (1944).

²⁾ P. Karrer und J. Rutschmann, Helv. 27, 1684 (1944).

³⁾ P. Karrer und J. Rutschmann, Helv. 27, 320 (1944).

⁴⁾ P. Karrer und J. Rutschmann, Helv. 25, 1624 (1942).

ein Stoff der Formel XIV (nur 5 konjugierte und 4 isolierte Doppelbindungen) bedeutend kürzerwellig absorbieren müsste als Auroxanthin, in Schwefelkohlenstoff voraussichtlich etwas unter 400 m μ . Von den drei Strukturbildern XII, XIII und XIV ist daher das erste für Auroxanthin weitaus am wahrscheinlichsten.

Die Bildung des Mutatoxanthins (Formel IX) durch Einwirkung von Säure auf Violaxanthin setzt voraus, dass dabei der eine äthylenoxydische Ring des Violaxanthins unter Freisetzung des Sauerstoffs zerfällt, dissoziiert. Möglicherweise wird der dabei freiwerdende Sauerstoff für irgendeine Oxydationsreaktion verbraucht. Wir haben aber seinerzeit gefunden¹⁾, dass bei der Zersetzung des Violaxanthins ausserdem eine sehr kleine Menge Zeaxanthin gebildet wird. Dieses muss seine Entstehung einer analogen Reaktion verdanken wie sie sich bei der Mutatoxanthinbildung vollzieht, nur wird die Zersetzungsreaktion in diesem Fall beide äthylenoxydischen Ringe des Violaxanthins erfassen, d. h. beide Sauerstoffatome werden abgespalten.

Violaxanthin erfährt auch beim Trocknen im Hochvakuum bei 110—115° eine Veränderung, deren Natur nach Beschaffung neuer Mengen des Farbstoffs untersucht werden soll.

Was das Violaxanthin anbetrifft, so lösen sich nach seiner nunmehr erfolgten Konstitutionsaufklärung und nach der Erkennung seiner Säureumwandlungsprodukte verschiedene Widersprüche, die bei der Bearbeitung dieser Verbindung in verschiedenen Laboratorien zutage traten. Nach *Kuhn* und *Winterstein*²⁾ nimmt die Verbindung bei der katalytischen Hydrierung in Alkohol 10,5 Mol H₂ auf, während bei der Hydrierung in Eisessig in diesem Laboratorium nur 10 Mol H₂ gefunden wurden³⁾. Da — wie wir oben zeigten — bei der katalytischen Hydrierung die epoxydische Gruppe reaktiv aufgespalten wird, muss die Wasserstoffaufnahme des Violaxanthins gegen 11 Mol betragen; hydriert man aber den Farbstoff in Eisessig, so dürfte die Säure vermutlich vor der Hydrierung Violaxanthin teilweise verändern, wobei sich Substanzen mit niedrigerer Hydrierungszahl bilden können (Mutatoxanthin, Auroxanthin). Die etwas niedrigere Hydrierungszahl des Violaxanthins in Eisessig findet damit eine ungezwungene Deutung.

Auch bezüglich der Anzahl der OH-Gruppen im Violaxanthin bestehen in der Literatur verschiedene Angaben. *Kuhn* und *Winterstein*⁴⁾ fanden 4 Hydroxyle, machten aber die *Zerewitinoff*-Bestimmung mit in Alkohol hydriertem Violaxanthin. Nach *P. Karrer* und *J. Rutschmann*⁵⁾ enthält Violaxanthin dagegen nur 2 Hydroxyle, da sich im Violaxanthin-dibenzoat keine aktiven H-Atome nachweisen

¹⁾ *P. Karrer* und *J. Rutschmann*, *Helv.* **27**, 1684 (1944).

²⁾ *B.* **64**, 326 (1931).

³⁾ *P. Karrer* und *U. Solmssen*, *Helv.* **19**, 1024 (1936).

⁴⁾ *B.* **64**, 326 (1931). ⁵⁾ *Helv.* **27**, 1684 (1944).

liessen. Beide Versuchsergebnisse sind heute verständlich; Violaxanthin besitzt tatsächlich nur 2 OH-Gruppen, bei der katalytischen Reduktion des Farbstoffs werden aber durch Hydrierung der beiden Epoxydgruppen 2 neue gebildet, so dass das Hydrierungsprodukt deren 4 aufweist.

Violaxanthin ist dadurch ausgezeichnet, dass beim Schütteln seiner ätherischen Lösung mit verdünnter, wässriger Salzsäure (z. B. 15—20-proz. Säure) diese tiefblau wird; die Färbung bleibt tagelang beständig. Genau gleich verhält sich, wie wir früher zeigten¹⁾, Auroxanthin; die beiden Farbstoffe lassen sich durch den Verlauf dieser Farbreaktion nicht unterscheiden. Diese Erscheinung ist jetzt ebenfalls verständlich geworden, wird doch Violaxanthin durch Säure momentan in Auroxanthin übergeführt, so dass die durch verdünnte Salzsäure bewirkte beständige Blaufärbung in beiden Fällen auf Auroxanthin zurückzuführen ist.

Diese blaue Farbreaktion muss in irgendeiner Weise mit den (wahrscheinlich fünfgliedrigen, vgl. Formeln XIII) cyclischen Äthergruppen im Zusammenhang stehen, die im Auroxanthin zweimal, im Flavoxanthin und Mutatoxanthin je einmal auftreten. Bei den letzteren beiden Farbstoffen fällt die durch wässrige Salzsäure bewirkte Blaufärbung bedeutend schwächer aus, ist auch viel weniger lange haltbar und tritt nur bei Verwendung konzentrierter wässriger Säure auf.

Vergleich einiger Eigenschaften von Violaxanthin und Auroxanthin.

	Violaxanthin	Auroxanthin
Formel	$C_{40}H_{56}O_4$	$C_{40}H_{56}O_4$
Zahl der C-Doppelbindungen .	9 (alle konjug.)	9 (7 wahrscheinlich konjugiert)
Zahl der Hydroxyle	2	2
Zahl der Äther-Sauerstoffatome	2	2
Smp.	200°	203°
Lage im Chromatogramm . .	unten	oben
Absorptionsmaxima in CS_2 . .	502, 469, 440 $m\mu$	454, 423 $m\mu$
Absorptionsmax. in Alkohol .	471,5, 442,5, 417 $m\mu$	428, 403, 382 $m\mu$
Reaktion mit 20-proz. wässriger Salzsäure	tiefblau (beständig)	tiefblau (beständig)

Was die Entstehungsweise von Antheraxanthin einerseits, des Violaxanthins und Auroxanthins andererseits in der Pflanze anbetrifft, so scheint diese nach den hier geschilderten Verhältnissen klar gestellt. Violaxanthin bildet sich aus Zeaxanthin durch Oxydation an den beiden Doppelbindungen der beiden Jononringe, Antheraxanthin durch Oxydation nur einer Doppelbindung; durch Einwirkung

¹⁾ P. Karrer und J. Rutschmann, Helv. 25, 1624 (1942).

von Säure kann nachher aus Violaxanthin Auroxanthin, eventuell auch Mutatoxanthin entstehen. Letzteres ist bisher in Pflanzen noch nicht aufgefunden worden. Man wird ihm aber vermutlich noch begegnen; seine Abtrennung aus Gemischen sollte heute, nach Kenntnis seiner Eigenschaften, nicht besondere Mühe machen. Dasselbe Mutatoxanthin ist auch als Einwirkungsprodukt von Säuren auf Antheraxanthin (Zeaxanthin-mono-epoxyd) in der Pflanze zu erwarten.

Vergleich einiger Eigenschaften von Antheraxanthin (Zeaxanthin-mono-epoxyd) und Mutatoxanthin.

	Antheraxanthin	Mutatoxanthin
Formel	$C_{40}H_{56}O_3$	$C_{40}H_{56}O_3$
Zahl der Doppelbindungen . .	10 (alle konjug.)	10 (wahrscheinlich 9 konjug.)
Zahl der Hydroxyle	2	2
Zahl der Äther-sauerstoffatome	1	1
Smp.	205°	177°
Lage im Chromatogramm . .	unten	oben
Absorptionsmaxima in CS_2 . .	510, 475 $m\mu$	488, 459, 431 $m\mu$
Absorptionsmax. in C_2H_5OH .	479, 449 $m\mu$	457, 427 $m\mu$
Reaktion mit konz. wässriger Salzsäure	blau, bald ver- blassend	blau, bald ver- blassend

Die hier beschriebenen Umwandlungen von Xanthophyll in Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin und die entsprechenden Synthesen von Antheraxanthin, Violaxanthin, Auroxanthin und Mutatoxanthin mit Zeaxanthin als Ausgangsmaterial sind die ersten in vitro gelungenen Überführungen natürlich vorkommender Carotinoide in andere im Pflanzenreich beobachtete Carotinoidfarbstoffe, von denen man mit grösster Wahrscheinlichkeit annehmen darf, dass sie sich in vivo in analoger Weise vollziehen. Dass diese Umwandlungen mit so einfachen Mitteln gelingen, macht sie besonders reizvoll.

Der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich*, welche die vorliegende Arbeit unterstützt hat, sprechen wir unseren verbindlichsten Dank aus.

Experimenteller Teil.

Xanthophyll-epoxyd (Formel I).

Zu einer Lösung von 1 g Xanthophyll-diacetat in 15 cm³ Benzol und 300 cm³ trockenem Äther wurde unter Rühren eine ätherische Lösung von Phtalpersäure gegeben, die pro Mol Xanthophyll-diacetat 2 Atome aktiven Sauerstoff enthielt. Das Gemisch blieb 45 Stunden bei Raumtemperatur im Dunkeln stehen. Alsdann schüttelte man mit verdünnter, wässriger Kalilauge wiederholt aus, wusch mit Wasser, trocknete und verdampfte das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wurde in einer Mischung von 50 cm³ Methanol und 50 cm³ Äther gelöst und zwecks Verseifung der Acetate mit 50 cm³ einer 15-proz. methanolischen Kalilauge versetzt. Dieses Gemisch liess man 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehen, erwärmte hierauf kurz auf 50°, verdünnte mit Wasser

und zog mit Äther aus. Der Ätherextrakt hinterliess nach dem Waschen, Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels einen Rückstand, den wir in Benzol aufnahmen und an Zinkcarbonat chromatographierten (Entwicklungsflüssigkeit Benzol). Das Chromatogramm hatte folgendes Aussehen:

1. (oberste) Zone rot 1 cm. Absorpt. Max. in CS₂ 452 m μ
2. „ orange 5 cm „ „ in CS₂ 501, 472 m μ
3. „ orange 6 cm „ „ in CS₂ 508, 477 m μ

Die 3 Zonen wurden getrennt mit Methanol-Äther eluiert. Aus der 3. Zone konnten 120 mg nicht umgesetztes Xanthophyll zurückgewonnen werden. Die oberste Schicht lieferte keine krystallisierten Produkte. Aus der zweiten Zone erhielten wir nach der üblichen Aufarbeitung und Krystallisation aus Äther-Methanolgemisch 65 mg Xanthophyll-epoxyd. (In einem zweiten Ansatz betrug die Ausbeute 80 mg Xanthophyll-epoxyd aus 1,2 g Xanthophyll-diacetat.) Die viermal umkrystallisierte Verbindung schmolz bei 192°.

C ₄₀ H ₅₆ O ₃	Ber. C 82,14	H 9,65	akt. H 0,34%
	Gef. „ 82,04	„ 9,84	„ „ 0,31%

Mikrohydrierung: 4,397 mg Subst. nahmen in Eisessig und mit Platin als Katalysator 1,899 cm³ H₂ auf (0°, 760 mm). Dies entspricht der Aufnahme von 11,2 Mol H₂. Absorptionsmaxima in CS₂ 501,5, 472 m μ ; in Benzin 471, 442 m μ ; in Äthanol 472, 445 m μ .

Beim Schütteln der ätherischen Lösung des Xanthophyll-epoxyds mit konz. wässriger Salzsäure färbt sich die Salzsäureschicht nach einiger Zeit blau.

Zur Darstellung des Xanthophyll-epoxyd-acetats wurden 40 mg Xanthophyll-epoxyd in 4 cm³ trockenem Pyridin mit 300 mg Essigsäure-anhydrid versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt wurde nach Zusatz von Wasser ausgeäthert, die ätherische Lösung 15mal mit Wasser gewaschen, getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus Äther-Methanol dreimal umkrystallisiert. Smp. des Xanthophyll-epoxyd-diacetates 184—185°.

C ₄₀ H ₆₀ O ₅	Ber. C 78,99	H 9,04%
	Gef. „ 78,77	„ 9,31%

4,146 mg nahmen in Eisessig und mit Platin als Katalysator 1,510 cm³ H₂ auf (0°, 760 mm). Das entspricht der Aufnahme von 11,0 Mol H₂.

Die Absorptionsmaxima der Verbindung entsprechen jenen des Xanthophyll-epoxyds.

Überführung von Xanthophyll-epoxyd in Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin.

60 mg Xanthophyll-epoxyd wurden in 100 cm³ Chloroform, welches längere Zeit gestanden hatte, gelöst. Die Lösung blieb 5 Minuten bei Raumtemperatur stehen, wurde hierauf mit verdünnter Natronlauge und mit Wasser gewaschen und vom Lösungsmittel befreit. Den krystallinen Rückstand chromatographierten wir aus Benzollösung an Zinkcarbonat. Das Chromatogramm liess folgende Zonen erkennen:

1. (oberste) Schicht orange 4 cm Absorpt. Max. in CS₂ 479, 450 m μ
2. „ „ 1 cm „ „ in CS₂ 479, 450 m μ

Die beiden Schichten wurden wie üblich eluiert und die gewonnenen Farbstofffraktionen je zweimal aus Äther-Methanol-Gemisch umkrystallisiert. Die obere Zone lieferte 15 mg analysenreines Flavoxanthin, die untere 10 mg Chrysanthemaxanthin. Der Vergleich der beiden partial synthetisierten Farbstoffe mit natürlichem Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin ergab folgendes Bild:

Flavoxanthin.

	natürliches		partialsynthetisches
Smp.	180°	179°	179° (unkorr. im Vakuum)
Mischsmp.			
Reaktion mit konz. HCl	blau		blau
Mischchromatogramm		einheitlich	
			C ₄₀ H ₅₆ O ₃ Ber. C 82,14 H 9,65% Gef. „ 82,13 „ 9,43%
Absorpt.-Max. in CS ₂	479, 449 mμ		479, 450 mμ
Absorpt.-Max. in Benzin	450, 421 mμ		450, 421 mμ

Chrysanthemaxanthin.

	natürliches		partialsynthetisches
Smp.	184—185°	184°	184—185°
Mischsmp.			
Reaktion mit konz. HCl	farblos		farblos
			C ₄₀ H ₅₆ O ₃ Ber. C 82,14 H 9,65% Gef. „ 82,20 „ 9,63%
Absorpt.-Max. in CS ₂	479, 449 mμ		479, 450 mμ

Die Elementaranalyse des partialsynthetischen Chrysanthemaxanthins lieferte bisweilen etwas zu tiefe C-Werte. Dasselbe hatten wir beim natürlichen Farbstoff früher beobachtet¹⁾.

Zeaxanthin-epoxyd (Formel II).

2 g Zeaxanthin-diacetat wurden in möglichst wenig absolutem Äther gelöst und mit der berechneten Menge Phtalmonopersäure versetzt. Das Oxydationsgemisch liess man ca. 48 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Nach Verlauf dieser Zeit schüttelte man diese ätherische Lösung mit gesättigter Bicarbonatlösung aus, wusch sie mit Wasser, trocknete über Natriumsulfat, destillierte das Lösungsmittel im Vakuum ab und adsorbierte den dunkelroten, harzigen Rückstand aus Benzol an Zinkcarbonat. Wir verwendeten drei Adsorptionsröhren von 45 cm Länge und 4,5 cm Weite. Die drei Chromatogramme wiesen folgende Schichten auf:

1. (oberste) Zone	1 mm	karmin	Längstwell. Abs. Max. in CS ₂ : 500 mμ sehr unscharf
2. „	1,5 cm	gelb	„ „ „ „ 501 mμ
3. „	2 cm	d.-rot	„ „ „ „ 502 mμ
4. „	2 cm	orange	„ „ „ „ 510 mμ
5. „	4 cm	orange	„ „ „ „ 519 mμ
6. „	4 cm	gelb	„ „ „ „ durchgewaschen

Die einzelnen Schichten waren voneinander nur unscharf getrennt, so dass die Farbstoffe nach Elution und Überführung in Benzol zum zweitenmal chromatographiert werden mussten.

¹⁾ Helv. 27, 1587 (1944).

Chromatogramm der Zonen 2 und 3:

1. (oberste) Zone a)	3 cm	rotorange	Längstwell. Abs. Max. in CS ₂ : 500 m μ A.
b)	2 cm	orange	„ „ „ „ 504 m μ B.
2. Zone	3 cm	hellorange	„ „ „ „ 486 m μ C.
3. „	4 cm	orange	„ „ „ „ 518 m μ Z.

Chromatogramm der Zone 4 + 100 mg Roh-Zeaxanthin-epoxyd¹⁾.

1. (oberste) Zone	1 cm	hellorange	Längstwell. Abs. Max. in CS ₂ : 508 m μ D.
2. „ a)	2 cm	rotorange	„ „ „ „ 506 m μ E.
„ b)	2 cm	„	„ „ „ „ 489 m μ F.
„ c)	2 cm	„	„ „ „ „ 489 m μ G.
3. „	4 cm	orange	„ „ „ „ 518 m μ Z.

Die Farbstoffe der einzelnen Zonen wurden mit Äther-Methanol eluiert, das Lösungsmittel im Vakuum verdampft und die Rückstände aus Methanol umkrystallisiert. Man erhielt auf diese Weise folgende Fraktionen:

Fraktion A (Violaxanthin).

Nach einmaligem Krystallisieren wurden aus der Zone A ca. 50 mg eines noch harzigen Farbstoffes gewonnen, der sich als Violaxanthin erwies. Nach erneutem Umkrystallisieren aus Methanol erhielten wir 35 mg des krystallisierten Pigmentes mit folgenden Eigenschaften:

Absorptions-Maximum in CS₂: 503, 473 m μ .

20-proz. wässrige Salzsäure: starke Blaufärbung, die nach einer Woche nichts an Intensität eingebüsst hat.

Diese Eigenschaften sowie die Lage im Chromatogramm deuteten darauf hin, dass der erhaltene Polyenfarbstoff Violaxanthin ist. Diese Vermutung wurde durch die Umwandlung dieser Verbindung mit Säure in Auroxanthin und Mutatoxanthin, die aus Violaxanthin entstehen²⁾ bestätigt. Für die Umlagerung mit Säure verwendeten wir die Mutterlaugen der Krystallisationen von A, da diese Mutterlaugen alle oben erwähnten Eigenschaften des Violaxanthins besaßen.

In den genannten Mutterlaugen war Violaxanthin in Methanol gelöst. Man gab dazu 2 Tropfen konz. Salzsäure, wobei die Farbe augenblicklich nach Tiefblau umschlug. Nach 2 Minuten goss man dieses Gemisch in eine methanolische Kalilauge, wobei die Farbe sofort nach Gelborange umschlug. Die Farbstoffe wurden sodann ausgeäthert, diese Lösung wie üblich aufgearbeitet und die Umsetzungsprodukte aus Benzol an Zinkcarbonat adsorbiert:

1. (oberste) Zone	2 cm	gelb	Abs. Max. in CS ₂ :	454, 423 m μ
2. „	1 cm	orange	„ „ „	484, 453, 423 m μ
3. „	2 cm	rot	„ „ „	488, 456 m μ
4. „	0,5 cm	rot	„ „ „	488, 456 m μ
5. „	2 cm	orange	„ „ „	518 m μ

Aus der obersten Schicht erhielten wir nach Elution und Umkrystallisation aus Methanol eine geringe Menge Auroxanthin, welches folgende Eigenschaften besass:

Mit 20-proz. wässriger Salzsäure eine sehr beständige Blaufärbung (3 \times 24 Stunden).

Absorptions-Maximum in CS₂ 454, 423 m μ .

Mischchromatogramm mit natürlichem Auroxanthin: eine einheitliche gelbe Zone.

¹⁾ Aus früheren Ansätzen.

²⁾ Helv. 27, 1684 (1944).

Die 2. Schicht stellte noch ein Gemisch von Auroxanthin und Mutatoxanthin dar. Nach erneuter Adsorption liessen sich die beiden Farbstoffe trennen.

Aus der dritten Zone liess sich eine geringe Menge Farbstoff isolieren, der in allen Eigenschaften mit Mutatoxanthin, das durch Einwirkung von Säure auf natürliches Violaxanthin und auf Zeaxanthinmonoxyd entsteht, übereinstimmte. Der Schmelzpunkt unseres durch Säureeinwirkung auf partialsynthetisches Violaxanthin erzeugten Mutatoxanthins lag bei 175°.

Die soeben beschriebenen Versuche zeigen, dass bei der Oxydation von Zeaxanthin mit Phtalpersäure Violaxanthin entsteht. In der Absicht, das krystallisierte Violaxanthin (A) einer eingehenden Prüfung zu unterziehen, haben wir die 35 mg Violaxanthin im Hochvakuum von 0,03 mm bei 110—115° im Ölbad getrocknet. Dabei trat eine Veränderung des Präparates ein, die noch näher untersucht werden muss.

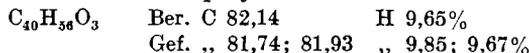
Fraktion B und E (Antheraxanthin).

Nach der Elution des Farbstoffes dieser beiden Zonen erhielt man nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methanol 40 mg Zeaxanthin-mono-epoxyd.

Vergleich von natürlichem Antheraxanthin mit Zeaxanthin-mono-epoxyd:

	Antheraxanthin	Zeaxanthin-mono-epoxyd
Smp.	205° (unkorr. im Vak.) ¹⁾	205° (unkorr. im Vak.)
Absorpt. Max. in CS ₂ . . .	510, 478 mμ	510, 475 mμ
Einwirkung von HCl-haltigem CHCl ₃	Bildung v. Mutatoxanthin	Bildung v. Mutatoxanthin
Konz. wässriges HCl	nach einiger Zeit Blaufärbung	nach einiger Zeit Blaufärbung
Misch-Smp.	205°	

Analyse des Zeaxanthin-mono-epoxyds:



3,737 mg nahmen in Eisessig mit Platin als Katalysator 1,59 cm³ H₂ auf (0°,760 mm). Das entspricht der Aufnahme von 11,1 Mol H₂. Absorptionsmaxima in Äthanol 479, 449 mμ.

Schüttelt man die ätherische Lösung des Zeaxanthin-epoxyds mit konz. wässriger Salzsäure, so färbt sich letztere nach einigen Minuten blau. Durch Auflösen des Zeaxanthin-mono-epoxyds in HCl-haltigem Chloroform bildet sich Mutatoxanthin, das leicht krystallisiert und mit allen für diesen Farbstoff charakteristischen Eigenschaften erhalten werden konnte.

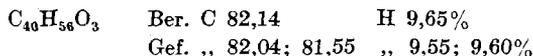
Fraktion C, F und G (Mutatoxanthin).

Der Farbstoff dieser drei Fraktionen besteht aus Mutatoxanthin, das durch Einwirkung von Säure (wahrscheinlich durch die bei der Herstellung benutzte Phtalmonopersäure) auf primär gebildetes Zeaxanthin-monoxyd entstanden war. Um diese Umwandlung zu vervollkommen, haben wir den Farbstoff mit den Absorptionsmaxima 488 mμ in chlorwasserstoffhaltigem Chloroform gelöst, daraufhin diese Lösung mit Bicarbonat ausgeschüttelt, getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und den roten, noch etwas harzigen Rückstand aus Methanol umkrystallisiert. Dabei blieb eine geringe Menge beigemishtes Zeaxanthin ungelöst. Die Reindarstellung von Mutatoxanthin bereitete ge-

¹⁾ Wir gaben früher für Antheraxanthin den Smp. 207° an; er variiert etwas mit der Schnelligkeit des Erhitzens und wurde jetzt bei langsamem Erhitzen bei 205° (unkorr.) gefunden.

wisse Schwierigkeiten. Es scheint, dass der Farbstoff von irgendeiner Sauerstoff-reicheren Verbindung begleitet wird, die durch Umkrystallisieren nur schwer zu entfernen ist. Um analysenreines Mutatoxanthin zu erhalten, bedurfte es einer 4maligen Umkrystallisation.

Analysenreines Mutatoxanthin war mit dem Mutatoxanthin, aus der Umlagerung des Violaxanthins mit Säure erhalten, völlig identisch. Smp. 177° (unkorr. im Vak.).



Auch die Absorptionsmaxima in Schwefelkohlenstoff stimmen mit denjenigen des Mutatoxanthins aus Violaxanthin überein: 488, 459 m μ . Die Aufarbeitung der untersten Schichten (Z) mit den Absorptionsmaxima 518, 485 m μ lieferte noch ca. 300 mg unverändertes Zeaxanthin.

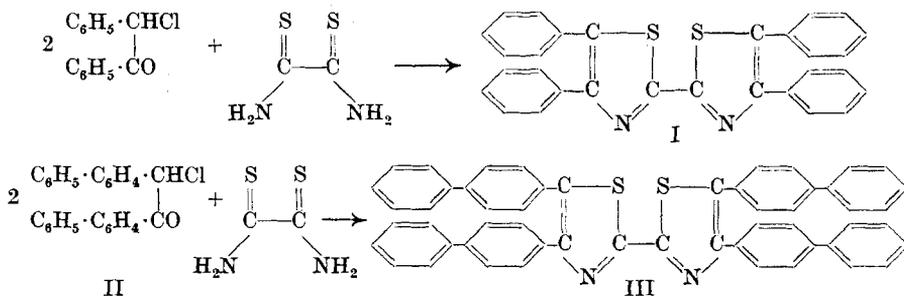
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

36. Über 4,4',5,5'-Tetraphenyl-dithiazolyl-2,2' und 4,4',5,5'-Tetradiphenyl-dithiazolyl-2,2'

von P. Karrer und Friedel Forster.

(27. I. 45.)

In Fortsetzung der Arbeiten über Dithiazolylverbindungen¹⁾ haben wir u. a. auch das 4,4',5,5'-Tetraphenyl-dithiazolyl-(2,2') (Formel I) sowie das 4,4',5,5'-Tetradiphenyl-dithiazolyl-(2,2') (Formel III) dargestellt. Die Synthesen erfolgten durch Kondensation von Rubeanwasserstoff mit Chlorbenzoin bzw. 4,4'-Diphenyl-chlorbenzoin (Formel II).



4,4',5,5'-Tetraphenyl-dithiazolyl-2,2' ist eine gut krystallisierte, schwach gelb gefärbte Verbindung, deren alkoholische Lösung im Ultraviolettlicht blauviolett fluoresziert. Smp. (im Kupferblock bestimmt) 238° (unkorr.). 4,4',5,5'-Tetradiphenyl-dithiazolyl-2,2' bildet gelbe Nadeln. Die Lösung in Benzol fluoresziert unter der Quarzlampe grünblau. Smp. (im Kupferblock bestimmt) ca. 335°.

¹⁾ Helv. 26, 1778 (1943); 27, 619, 624 (1944).