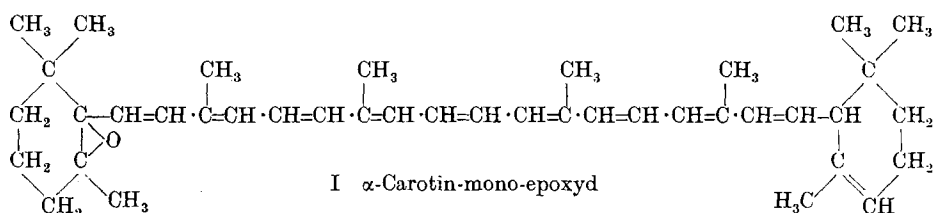


61. α -Carotin-mono-epoxyd und Flavochrom

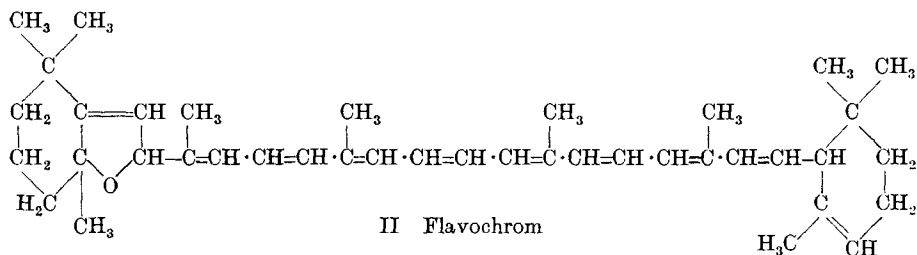
von P. Karrer und E. Jucker.

(19. III. 45.)

α -Carotin lässt sich wie andere Carotinoide mit β -Jononringen (Xanthophyll, Zeaxanthin, β -Carotin)¹⁾ mittelst Phtalmonopersäure zu einem Epoxyd oxydieren. Da die Verbindung in ihrer Molekel den β -Jononring nur einmal enthält, wird nur ein Mono-epoxyd gebildet (Formel I). Dieses α -Carotin-mono-epoxyd krystallisiert prachtvoll in dünnen Blättchen von rotgelber Farbe. Es ist mit dem Farbstoff identisch, den wir als Nebenprodukt bei der Oxydation des β -Carotinpräparates, das noch etwas α -Carotin enthielt, isoliert und den wir als Carotinoid X bezeichnet haben²⁾.



Neben diesem primären Produkt der Oxydation erhielt man unter den gewählten Reaktionsbedingungen eine beträchtliche Menge der isomeren Umlagerungsverbindung, die aus dem Epoxyd durch Säureeinwirkung hervorgeht. Wir nennen sie Flavochrom. Sie hat sich zweifellos aus dem α -Carotin-mono-epoxyd unter der Säurewirkung der Phtalpersäure oder Phtalsäure gebildet und entspricht in der Entstehungsart und in der Konstitution dem Flavoxanthin, Mutatoxanthin, Auroxanthin, Mutatochrom und Aurochrom¹⁾.



Die Verbindung krystallisiert in dünnen gelben Blättchen mit starkem Oberflächenglanz.

¹⁾ Helv. **28**, 300, 427 (1945).

²⁾ Helv. **28**, 427 (1945).

Dieselbe Substanz erhält man aus α -Carotin-mono-epoxyd (I) durch Auflösen in wenig Chlorwasserstoff enthaltendem Chloroform, zusammen mit etwas zurückgebildetem α -Carotin. Die Einwirkung der Säure auf das Epoxyd löst somit auch im vorliegenden Fall dieselben Umsetzungen aus wie bei den Epoxyden des Xanthophylls, Zeaxanthins (Antheraxanthin und Violaxanthin), β -Carotin-mono-epoxyds und β -Carotin-di-epoxyds: zum Teil erfolgt Umlagerung in das isomere, furanoide Oxyd, z. T. Abspaltung des Oxido-Sauerstoffs.

Flavochrom besitzt analoge Konstitution wie Flavoxanthin, von dem es sich nur durch das Fehlen zweier Hydroxyle (in Stellung 3 und 3') unterscheidet. Daher stimmen die beiden Pigmente auch in ihren Absorptionsspektren weitgehend überein.

	Flavoxanthin	Flavochrom
Smp.	180° (unkorr.)	189° (unkorr. im Vakuum)
Verteilungsprobe (Methanol-Petroläther)	hypophasisch	epiphasisch
Absorpt.-Max. in CS ₂	479 449 m μ	482 451 m μ
in Benzol	459 430 m μ	462 434 m μ
in Petroläther	450 422 m μ	450 422 m μ
in Chloroform	458 430 m μ	461 433 m μ

Der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung* an der Universität Zürich danken wir verbindlichst für die Unterstützung dieser Untersuchung.

Experimenteller Teil.

320 mg α -Carotin wurden in absolutem Äther gelöst und mit einer ätherischen Lösung von Phthalmonopersäure versetzt, die, auf 1 Mol α -Carotin berechnet, 1,5 Atome aktiven Sauerstoff enthielt. Diese Lösung liess man 20 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Hierauf schüttelte man sie zur Entfernung der Phthalsäure wiederholt mit einer wässrigen Lösung von Natriumbicarbonat aus, wusch mit Wasser, trocknete mit Natriumsulfat und destillierte das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der krystalline Rückstand wurde in Petroläther aufgenommen und an Calciumhydroxyd chromatographiert. Wir verwendeten dazu zwei Röhren von 4,5 cm Durchmesser und 70 cm Länge. Es erwies sich von grossem Vorteil, für eine Röhre nur wenig Farbstoff zu nehmen; die Trennung war bereits nach einmaligem Chromatographieren eine vollkommene und die Farbstoffe wurden nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Methanol analysenrein erhalten. Nach der Entwicklung mit Petroläther bestanden die Chromatogramme aus folgenden Schichten:

1. (oberste) Zone 3 cm orange-braun Abs.-Max. in CS₂ —
2. Zone 8 cm gelb Abs.-Max. in CS₂ 482 453 m μ
3. Zone 2 cm orange-gelb Abs.-Max. in CS₂ 502 473 m μ
4. Zone 5 cm gelb-orange Abs.-Max. in CS₂ 510 478 m μ

Die zweite Zone ergab nach der üblichen Aufarbeitung und Krystallisation aus Benzol-Methanolgemisch 80 mg Flavochrom. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus

dem gleichen Lösungsmittelgemisch betrug die Ausbeute an analysenreinem Produkt 70 mg.

Aus Benzol-Methanolgemisch krystallisiert der Farbstoff in dünnen gelben Blättchen. Smp. 189° (unkorr. im Vakuum). Schüttelt man seine Lösung in Äther mit konz. wässriger Salzsäure, so nimmt letztere eine sehr schwache, unbeständige blaue Farbe an.

$C_{40}H_{56}O$	Ber. C 86,89	H 10,21%
	Gef. „ 86,60; 86,70	„ 10,12; 9,83%

Aus der dritten Schicht des Chromatogramms erhielt man nach üblicher Aufarbeitung und zweimaliger Krystallisation aus Benzol-Methanolgemisch 10 mg reines α -Carotin-epoxyd, welches mit dem bei der Oxydation des Rohcarotins erhaltenen¹⁾ identisch ist. Die reine Verbindung besitzt folgende Eigenschaften: α -Carotin-epoxyd krystallisiert aus Benzol-Methanolgemisch in prächtigen, dünnen, rotgelben Blättchen. Smp. 175° (unkorr. im Vakuum). Bei der Einwirkung von wässriger konz. Salzsäure auf in Äther gelösten Farbstoff nimmt die salzsaure Schicht eine äusserst schwache, unbeständige blaue Farbe an.

$C_{40}H_{56}O$	Ber. C 86,89	H 10,21%
	Gef. „ 87,20	„ 10,19%
Absorptionsmaxima in CS_2	503	471 m μ
Absorptionsmaxima in Benzol	484	455 m μ
Absorptionsmaxima in Petroläther	471	442 m μ
Absorptionsmaxima in Chloroform	483	454 m μ

Umlagerung des α -Carotin-epoxyds durch Säuren.

10 mg reines α -Carotin-epoxyd wurden in 30 cm³ chlorwasserstoffhaltigem Chloroform (Chloroform, das längere Zeit gestanden hatte) gelöst. Nach 4 Minuten wurde die Lösung durch Natriumbicarbonat entsäuert, das Lösungsmittel im Vakuum verdampft und der krystalline Rückstand aus Petrolätherlösung an Calciumhydroxyd chromatographiert.

- | | | | | |
|-------------------|--------------------|---------------------|-----|-------------|
| 1. (oberste) Zone | 10 cm gelb | Abs.-Max. in CS_2 | 482 | 452 m μ |
| 2. | Zone 0,2 cm orange | Abs.-Max. in CS_2 | 502 | 471 m μ |
| 3. | Zone 4 cm gelb | Abs.-Max. in CS_2 | 509 | 478 m μ |

Die oberste Zone lieferte nach der Elution und Krystallisation des Farbstoffs aus Benzol-Methanol 4 mg reines Flavochrom. Es wurde nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 90° untersucht und als identisch mit dem Monoxyd, welches aus der 2. Zone des ersten Chromatogramms erhalten worden war, befunden. Schmelzpunkt (im Vakuum, uncorr.) 188°. Mischschmelzpunkt. 188—189°.

Aus der dritten Schicht erhielt man nach üblicher Aufarbeitung und Krystallisation aus Benzol-Methanol 2 mg reines α -Carotin, welches mit Hilfe seiner Absorptionsbanden und des Mischschmelzpunktes identifiziert wurde.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Vgl. Helv. **28**, 427 (1945).