

Das Dehydro-lycopin haben wir aus ca. 100 cm³ siedendem Pyridin umkrystallisiert. Nach dem Einengen der tiefvioletten Lösung im Vakuum auf wenige cm³ krystallisierte der Farbstoff nach dem Erkalten aus.

C ₃₀ H ₅₂	Ber. C 90,16	H 9,84%
	Gef. „ 89,11	„ 9,33%

Absorptionsmaxima in:

Schwefelkohlenstoff	601	557	520 m μ
Hexan	542	504	476 m μ
Benzol	570	531	493 m μ
Pyridin	574	535	498 m μ
Chloroform	567	528	493 m μ

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

103. Über Torularhodin II

von P. Karrer und J. Rutschmann.

(16. V. 45.)

Den vor einiger Zeit¹⁾ in einer roten Hefe, *Torula rubra*, entdeckten Carotinoidfarbstoff *Torularhodin* konnten wir weiter untersuchen. Durch eine verbesserte Aufarbeitungsart liess sich die Ausbeute an Farbstoff auf etwa 3—5 mg pro kg Hefebrei steigern.

Während es uns bisher nicht gelang, das freie Torularhodin völlig aschefrei darzustellen, war dies bei dem gut krystallisierten Methyl-ester leicht zu erreichen. Die Analysen des Methyl-esters sowie des (etwas Asche enthaltenden) Torularhodins machen für letzteres die Bruttoformel C₃₇H₄₈O₂ sehr wahrscheinlich; dabei ist allerdings zu betonen, dass ähnliche Formeln, z. B. C₃₉H₅₀O₂, nur wenig abweichende Kohlenstoff-Wasserstoff-Werte erfordern würden.

Torularhodin ist eine Monocarbonsäure und enthält ausser dem Carboxyl keine anderen Sauerstoff führenden Gruppen. Aus der Tatsache, dass das Pigment durch etwas Zinkstaub und Eisessig in Pyridin sehr schnell reduziert wird — also unter Bedingungen, die sonst nur zur Reduktion solcher Polyene genügen, deren konjugiertes System von Doppelbindungen durch zwei Carbonyl- oder Carboxylgruppen abgeschlossen wird — hatten wir s. Z.¹⁾ die Frage erwogen, ob Torularhodin ausser der Carboxylgruppe noch eine Ketogruppe enthalte. Dies ist, wie die weitere Untersuchung zeigte, nicht der Fall.

Der Farbstoff enthält sehr wahrscheinlich 12 konjugierte Kohlenstoffdoppelbindungen, die mit dem Carboxyl konjugiert sind. Mit diesem Chromophor stimmen auch die Absorptionsmaxima des Torularhodins überein. Nicht ganz ausschliessen kann man die Möglichkeit,

¹⁾ P. Karrer und J. Rutschmann, Helv. 26, 2109 (1943).

dass noch eine dreizehnte, nicht konjugierte Doppelbindung in der Molekel vorkommt; eine eindeutige Entscheidung durch die Mikrohydrierung ist schwierig, da der Unterschied in der Aufnahme von 12 bzw. 13 Mol H_2 fast innerhalb die Fehlergrenzen der Methode fällt und eine isolierte Doppelbindung das Absorptionsspektrum auch nur um ca. $10\text{ m}\mu$ beeinflussen könnte. Die übrigen Eigenschaften des Torularhodins finden sich in unserer ersten Mitteilung über dieses Pigment beschrieben.

Was die Konstitution des Torularhodins betrifft, so darf wohl vermutet werden, dass auch diese Carbonsäure wie andere natürlich vorkommende Polyencarbonsäuren (Crocetin, Bixin, Azafrin) als ein oxydatives Abbauprodukt eines Carotinoids mit 40 C-Atomen aufgefasst werden muss. Ungewiss ist noch die Frage, ob es sich vom Carotin- oder vom offenkettigen Lycopin-Typus ableitet.

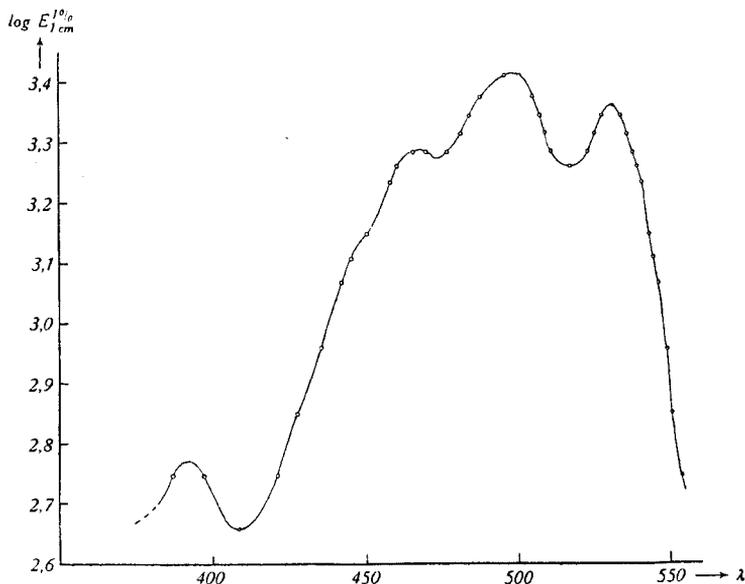


Fig. 1.

Torularhodin-methylester in Hexan.

Herrn Prof. Dr. *H. Mooser* (Hygiene-Institut der Universität Zürich) sprechen wir für die Aufzucht der *Torula rubra*-Kulturen unseren wärmsten Dank aus. Ferner danken wir der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich* für die Gewährung von Mitteln, durch welche die vorliegende Arbeit gefördert wurde.

Experimenteller Teil.

Die Isolierung des Farbstoffes wurde gegenüber früher¹⁾ etwas modifiziert. Die Adsorption der Rohextrakte haben wir statt an Zinkcarbonat an Aluminiumoxyd vorgenommen. Die das Pigment enthaltende hellrote Zone wurde mit Äther und Methanol

¹⁾ Helv. **26**, 2109 (1943).

gewaschen und schliesslich mit Äther-Eisessig 10:1 eluiert. Durch diese Änderungen lässt sich die chromatographische Reinigung bedeutend kürzen und vereinfachen.

Die in der früheren Vorschrift angegebene Fällung des Farbstoffes als Natriumsalz fiel weg. Statt dessen wurde nun das nach der Adsorption in Methanol übergeführte Konzentrat in einer durch Evakuieren entlüfteten Ampulle eingeschmolzen und 2 bis 3 Wochen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dabei krystallisierte der Farbstoff zusammen mit grösseren Mengen Fettsäuren aus. Letztere wurden durch Waschen mit Petroläther entfernt. Bei raschem Arbeiten blieb so der Farbstoff ungelöst und lag nach dem Auskochen mit Methanol und Petroläther schon ziemlich rein vor. Die Ausbeuten liessen sich durch die beschriebenen Änderungen auf ca. 3—5 mg pro kg Hefebrei steigern.

Trotz mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Methanol konnte das freie Torularhodin nicht aschefrei erhalten werden. Doch zeigten die Analysen von 3 Präparaten mit verschiedenem Aschegehalt ziemlich gute Übereinstimmung:

$C_{37}H_{48}O_2$ Ber. C 84,66 H 9,24%
 Gef.¹⁾ „ 84,66; 84,55; 84,88 „ 9,37; 9,23; 9,74%

Mikrohydrierung: 2,30 mg verbrauchten bei 18,6° und 732 mm 1,265 cm³ Wasserstoff. Für 12 Doppelbindungen berechnen sich 1,310 cm³.

Torularhodin-methylester.

28 mg roher Farbstoff wurden in 20 cm³ Benzol gelöst und mit 1,5 Mol Diazomethan in Äther versetzt. Nach 2 Stunden wurde im Vakuum verdampft und der Rückstand aus Benzol-Methanol umgelöst. Dunkelrote Nadelchen, Smp. 172—173° uncorr.

$C_{38}H_{50}O_2$ Ber. C 84,71 H 9,36 OCH₃ 5,75%
 Gef. „ 84,74 „ 9,98 „ 5,83%

Die Verbindung war aschefrei.

Absorptionsspektren in:	Schwefelkohlenstoff	581	541	502 m μ
	Benzol	554	517	484 m μ
	Benzin	533	498	468 m μ
	Pyridin	560	519	485 m μ
	Alkohol	533	496	464 m μ

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

104. Zur Kenntnis des Abbaues der Aminosäuren im tierischen Organismus.

6. Die Funktion der Aminosäuren und Eiweisskörper als Effektoren des oxydativen Abbaues der Aminosäuren

von S. Edlbacher und O. Wiss.

(18. V. 45.)

In einer Reihe von Mitteilungen haben wir über den enzymatischen Abbau der Aminosäuren berichtet²⁾ und gezeigt, dass bei Wahl geeigneter Versuchsbedingungen die optischen Antipoden der Aminosäuren diesen Abbau hemmen können. Diese antipodische Hemmung zeigt deutlich, dass zwischen dem Stoffwechsel der *l*- und *d*-Formen

¹⁾ Nach Abzug des Aschegehaltes.

²⁾ Helv. **27**, 1824, 1831 (1944).