

Die oberste Zone ergab nach üblicher Aufarbeitung und Krystallisation aus Benzol-Petroläther 15 mg des furanoiden Oxydes. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittelgemisch betrug die Ausbeute 12 mg. Die Verbindung krystallisierte in prachtvollen Blättchen mit starkem Oberflächenglanz. Smp. 171⁰ (unkorr. im Vakuum).

Absorptionsmaxima in CS ₂	490	459 m μ
„ „ Benzol.	470	439 m μ
„ „ Chloroform	468	438 m μ
„ „ Äthanol	460	430 m μ

Gegenüber konz. wässriger Salzsäure zeigt der Farbstoff dasselbe Verhalten wie Kryptoxanthin-mono-epoxyd.

C ₄₀ H ₅₆ O ₂	Ber. C	84,43	H	9,95%
	Gef. „	83,93	„	10,16%

Die 2. Zone ergab nach üblicher Aufarbeitung eine geringe Menge Kryptoxanthin.

Umwandlung des Kryptoxanthin-di-epoxyds in Kryptochrom:

Die Mutterlaugen der Krystallisation des Farbstoffes wurden auf die übliche Weise mit chlorwasserstoffhaltigem Chloroform umgelagert und der Farbstoff aus Benzol an Calciumhydroxyd chromatographiert:

1. (oberste) Zone	2	cm gelb	Absorpt. Max. in CS ₂	456	424 m μ
2.	„	1,5 cm gelb-orange	„ „ „ „	489	456 m μ
3.	„	2 cm gelb-orange	„ „ „ „	489	456 m μ
4.	„	2 cm gelb-orange	„ „ „ „	489	456 m μ
5.	„	3 cm orange-rot	„ „ „ „	519	488 m μ

Aus den in Schwefelkohlenstoff bestimmten Absorptionsmaxima der einzelnen Farbstoffzonen geht hervor, dass Schicht 1 das bi-furanoide Kryptochrom enthält, die Schichten 2—4 aus dem mono-furanoide gebauten Kryptoflavin bestehen, während sich in Schicht 5 das durch Eliminierung beider Oxido-sauerstoff-atome aus dem Kryptoxanthin-di-epoxyd zurückgebildete Kryptoxanthin vorfindet. Die geringen Substanzmengen reichten leider nicht aus, die einzelnen Farbstoffe zu krystallisieren und zur Analyse zu bringen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

33. Einwirkung von Alkylmagnesiumsalzen auf Carotinoid-epoxyde

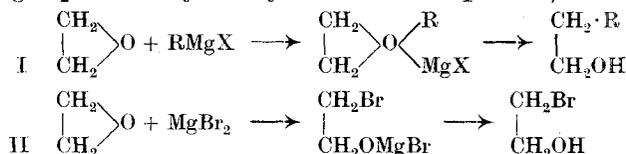
von P. Karrer, E. Jucker und K. Steinlin.

(23. XII. 45.)

Die Epoxyde von Carotinoiden, die wir in letzter Zeit untersuchten¹⁾, zeigten in verschiedener Beziehung ein eigenartiges und unerwartetes Verhalten. Wir haben daher mit ihnen weitere Umsetzungen auszuführen versucht. Von diesen sollen hier diejenigen Erwähnung finden, die in der Einwirkung von Alkylmagnesiumsalzen auf solche Epoxyde beruhen.

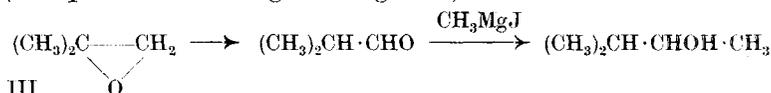
¹⁾ P. Karrer, E. Jucker, Helv. **28**, 300, 427, 471, 1143 (1945); P. Karrer, J. Rutschmann, Helv. **27**, 1684 (1944); P. Karrer, Helv. **28**, 474 (1945); P. Karrer, E. Jucker, J. Rutschmann, R. Steinlin, Helv. **28**, 1146 (1945); P. Karrer, E. Jucker, J. Rutschmann, Helv. **28**, 1156 (1945).

Aus Äthylenoxyd und Alkylmagnesiumsalz kann sich nach Gleichung I ein Alkohol bilden¹⁾, oder nach dem Reaktionsschema II ein Alkylbromhydrin, indem das bei der Zersetzung des Anlagerungsproduktes von AlkylMgBr an Äthylenoxyd durch Wasser gebildete MgBr₂ die Äthylenoxydmolekel aufspaltet²⁾:

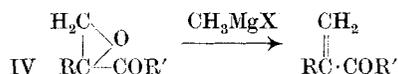


Bei dialkylierten Äthylenoxyden verläuft der Umsatz mit Grignard'schen Verbindungen gewöhnlich abnormal, indem Alkohole entstehen, die nur nach einer intramolekularen Umlagerung des Epoxydes gebildet werden konnten³⁾.

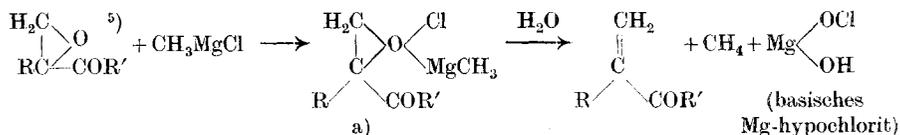
(Beispiel: Reaktionsgleichung III.)



Schliesslich beobachteten kürzlich *R. C. Fuson, D. J. Byers, C. A. Sperati, R. E. Forster* und *P. F. Warfield*⁴⁾ bei der Einwirkung von Alkylmagnesiumsalzen auf α -Oxidoketone die Abspaltung des Oxidosauerstoffes und Rückbildung des ungesättigten Ketons (Reaktionsgleichung IV):



Der Mechanismus dieser letzteren Umsetzung ist nicht bekannt. Man wird aber annehmen müssen, dass sich zunächst eine Additionsverbindung aus dem Epoxyd und dem Alkylmagnesiumsalz bildet, etwa von der Konstitution a, und diese hierauf durch Wasser in der nachstehenden Art zersetzt wird, wobei ein Mol. Methan entsteht:



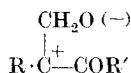
¹⁾ *F. Grignard*, C. r. **136**, 1260 (1903).

²⁾ *Blaise*, C. r. **134**, 552 (1902).

³⁾ *Henry*, C. r. **145**, 21, 154, 406, 453 (1907).

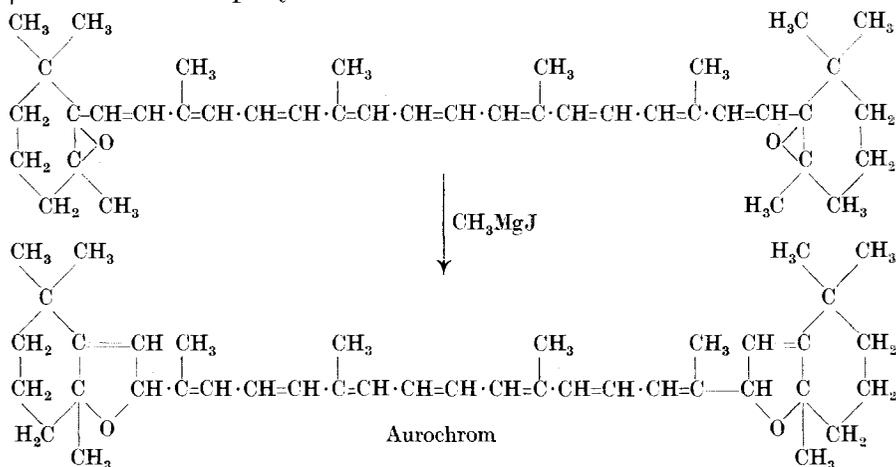
⁴⁾ *J. Org. Chem.* **10**, 69 (1945).

⁵⁾ Für diese α -Oxidoketone kommt, wie für die Carotinoid-epoxyde, unseres Erachtens auch die elektromere Formel

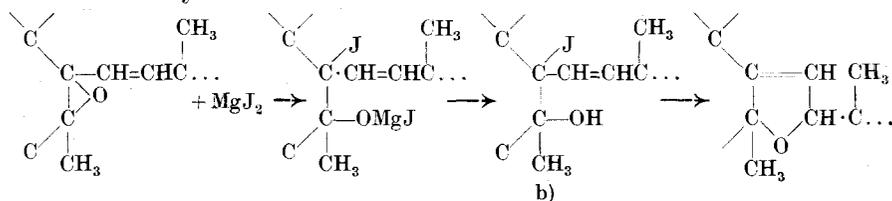


in Betracht, besonders im Hinblick auf ihre oxydierenden Eigenschaften, dje sie z. B. befähigen, Jodwasserstoff quantitativ zu Jod zu oxydieren.

In einer weiteren, von den bisher beobachteten Reaktionsmechanismen verschiedenen Art spielt sich der Umsatz von Alkylmagnesiumsalzen mit Carotinoid-epoxyden ab. Es erfolgt hier, ähnlich wie bei der Einwirkung chlorwasserstoffhaltigen Chloroforms auf das Epoxyd eine Umlagerung der Epoxyde zu den furanoiden Oxyden; aus β -Carotin-di-epoxyd bildet sich Aurochrom, aus β -Carotin-mono-epoxyd Mutatochrom.



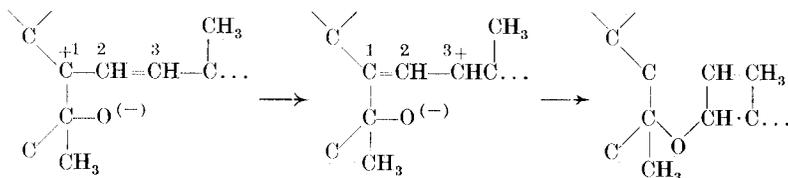
Diese Umlagerungen vollziehen sich glatt; als Nebenprodukte werden bisweilen die aus den Epoxyden durch Eliminierung des Oxidosauerstoffs zurückgebildeten Carotinoide gefunden. Über den Mechanismus der Reaktion kann man Vermutungen äussern, die indessen noch unbewiesen sind. Es ist möglich, dass sich der Umsatz der Carotinoid-epoxyde mit Alkylmagnesiumsalz in der ersten Phase im Sinn der oben angeführten Reaktionsgleichung II vollzieht, dass somit zuerst eine Additionsverbindung aus Epoxyd und Alkylmagnesiumsalz entsteht, die beim Zusatz von Wasser unter der Wirkung des gebildeten MgJ_2 in ein Zwischenprodukt b übergeht. Letzteres würde sich unter Abspaltung von HJ spontan in das furanoide Oxyd umwandeln:



Analog kann man sich die Umwandlung der Carotinoid-epoxyde in furanoide Oxyde unter der Wirkung von chlorwasserstoffhaltigem Chloroform vorstellen¹⁾.

¹⁾ Vgl. Helv. **28**, 474 (1945).

Es ist schliesslich aber auch möglich, dass die polare Alkylmagnesiumsalzmolekel im Carotinoid-epoxyd eine Verschiebung eines Elektronenpaares von den C-Atomen 2,3 nach den C-Atomen 1,2 begünstigt und damit die Voraussetzung für den Ringschluss zum Fünfering schafft:



Experimentelles.

β -Carotin-di-epoxyd und Methylmagnesiumjodid.

Zu der Lösung von 50 mg β -Carotin-di-epoxyd in 2 cm³ Benzol und 2 cm³ Äther wurde eine solche von CH₃MgJ in Äther (im Überschuss) zugefügt. Nach kurzem Erwärmen zersetzte man mit Wasser, trennte die den Farbstoff enthaltende Ätherschicht ab und krystallisierte den Farbstoff aus Äther-Methanol-Gemisch zweimal um. Die Verbindung erwies sich nach Eigenschaften und Analyse identisch mit Aurochrom. Smp. 178°; Absorpt.-Max. in Schwefelkohlenstoff: 458 420 m μ .

C ₄₀ H ₅₆ O ₂	Ber. C	84,43	H	9,95%
	Gef. „	84,80	„	10,3%

Einwirkung von CH₃MgJ auf β -Carotin-mono-epoxyd und auf Violaxanthin.

Wenn man nach der im vorhergehenden Beispiel gegebenen Vorschrift Methylmagnesiumsalz auf β -Carotin-mono-epoxyd einwirken lässt, so entsteht zur Hauptsache Mutatochrom. Bei der chromatographischen Reinigung wurden ausserdem Spuren von β -Carotin nachgewiesen.

Aus Violaxanthin bildete sich Auroxanthin, das sich leicht krystallisiert gewinnen lässt. Bei der chromatographischen Trennung der in den Mutterlaugen verbliebenen Farbstoffreste konnten kleine Mengen Mutatoxanthin und Zeaxanthin nachgewiesen werden.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.