

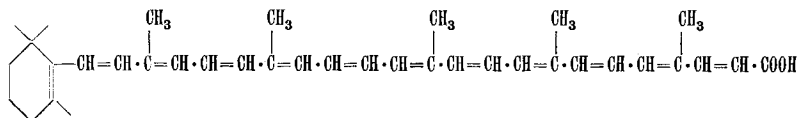
## 50. Über Torularhodin III

von P. Karrer und J. Rutschmann.

(6. II. 46.)

Torularhodin, über welches wir in zwei früheren Mitteilungen berichtet hatten<sup>1)</sup>, besitzt wahrscheinlich die Bruttoformel  $C_{37}H_{48}O_2$  und 12 konjugierte Doppelbindungen. Es handelt sich um eine Monocarbonsäure, von welcher ein gut krystallisierter Monomethylester beschrieben worden ist. Die Verbindung (der Methylester) wurde von Herrn Prof. *H. von Euler* in Stockholm auf Vitamin-A-Wirkung geprüft, wofür wir unseren besten Dank aussprechen. Die Versuche haben ergeben, dass Torularhodinester Vitamin-A-Wirkung besitzt (Zuwachswirkung), die aber bedeutend schwächer ist als diejenige des  $\beta$ -Carotins. Während der ersten Wachstumsperiode betrug das Verhältnis der Wirksamkeiten von Torularhodin-methylester zu  $\beta$ -Carotin ca. 1:15, in der zweiten Versuchsperiode noch ca. 1:25 bis 1:30.

Da die Vitamin-A-Wirkung an das Vorhandensein eines unsubstituierten  $\beta$ -Jononringes geknüpft ist, erscheint es auf Grund der genannten Tierversuche wahrscheinlich, dass auch im Torularhodin ein solcher enthalten ist. Dann ergibt sich für den Farbstoff die folgende mögliche Strukturformel, welche mit den Analysen, der Zahl der Doppelbindungen und dem Absorptionsspektrum in Übereinstimmung steht:



Dass die Vitamin-A-Wirkung des Torularhodins nur einen Bruchteil derjenigen des  $\beta$ -Carotins beträgt, ist heute besser verständlich, seit man z. B. im Neo- $\beta$ -carotin U ein den unsubstituierten  $\beta$ -Jononring enthaltendes Carotinoid gefunden hat, welches nur 25% der Vitamin-A-Wirkung des  $\beta$ -Carotins aufweist und diese geringere Wirksamkeit anscheinend überhaupt nur deswegen besitzt, weil es im Verdauungstrakt der Ratte in  $\beta$ -Carotin umgewandelt wird<sup>2)</sup>.

Torularhodin wird in den Zellen der *Torula rubra* von einigen anderen Carotinoidfarbstoffen begleitet, die sich allerdings nur in sehr geringen Mengen darin vorfinden. Über deren Natur haben wir die folgenden Beobachtungen gemacht.

<sup>1)</sup> Helv. **26**, 2109 (1943), **28**, 795 (1945).

<sup>2)</sup> A. R. Kemmerer, G. S. Fraps, J. Biol. Chem. **161**, 305 (1945).

Die bei der chromatographischen Abscheidung des Torularhodins aus unverseiften Hefeextrakten erhaltenen Filtrate wurden eingedampft, in Petroläther aufgenommen und mit Natriumäthylatlösung in der Kälte während 16 Stunden verseift. Hierauf haben wir durch Zusatz von Wasser entmischt, die Petrolätherschicht alkoholfrei gewaschen und an einer Calciumhydroxydsäule chromatographiert. Dabei traten folgende Zonen im Chromatogramm auf:

		Absorpt.-maxima in CS <sub>2</sub>		
1.	(oberste) Zone 4 cm lachsrot	563	524	491 m $\mu$
2.	„ 1 cm hellrot	552	513	481 m $\mu$
3.	„ 0,5 cm orange	531	495	(461) m $\mu$

Durchgewaschen wurde eine kleine Schicht von  $\beta$ -Carotin und eine solche von  $\alpha$ -Carotin.

Aus Schicht 1 konnten 0,5 mg kristallisierter Farbstoff auf folgende Weise erhalten werden: man eluierte mit Äther/Methanol, dampfte zur Trockne ein und nahm den Rückstand in 5 cm<sup>3</sup> Petroläther auf. Aus diesem schied sich über Nacht eine grössere Menge von Sterinen zusammen mit Farbstoffkristallen aus. Diese Mischung wurde abgenutscht und mehrmals mit Methanol ausgekocht, wobei die Sterine in Lösung gingen und der Farbstoff in Form dunkelroter Nadelchen ungelöst zurückblieb.

Dieses Pigment ist rein epiphasisch und gibt mit Antimontrichlorid in Chloroform eine Farbreaktion, die derjenigen des Torularhodins ähnlich ist (blassblaue Färbung). Beim Erwärmen mit Hydroxylamin tritt keine Veränderung des Spektrums ein.

Die Löslichkeit in Petroläther und Methanol ist sehr gering. Nach den Absorptionsspektren zu schliessen dürfte die Substanz identisch sein mit dem von *Lederer* in einer Torulaart nachgewiesenen Torulin<sup>1)</sup>.

Absorptionsspektren in	Schwefelkohlenstoff	565	525	491 m $\mu$
„	Pyridin	545	508	475 m $\mu$
„	Benzol	541	503	470 m $\mu$
„	Benzin	522	488	457 m $\mu$
„	Äthanol	520	486	456 m $\mu$
„	Chloroform	539	501	469 m $\mu$

Wir haben uns überzeugt, dass das Pigment in Mischung mit Rhodoviolascin im Chromatogramm von letzterem getrennt werden kann, mit Rhodoviolascin also nicht identisch ist. Es liegt unmittelbar oberhalb des letztgenannten Farbstoffs.

Aus der Chromatogrammschicht 2 konnte kein Farbstoff isoliert werden. Löslichkeit und Farbreaktion dieses Pigments sind denjenigen des Torulins ähnlich.

Das Pigment aus der Chromatogrammschicht 3 ist vermutlich mit  $\gamma$ -Carotin identisch. Schon erwähnt haben wir, dass auch etwas  $\beta$ -Carotin und  $\alpha$ -Carotin in der Torula rubra vorkommt.

Schliesslich haben wir in Spuren noch ein zweites saures Pigment beobachtet, das wie Torularhodin eine Carbonsäure ist und sich von letzterem durch Chromatographie an Ca(OH)<sub>2</sub> trennen lässt. Es wird etwas weniger adsorbiert als Torularhodin und zeigt in Schwefelkohlenstoff die Absorptionsmaxima 565, 526, 492 m $\mu$ . Seine Menge war für eine Isolierung viel zu gering.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

<sup>1)</sup> C. r. **197**, 1694 (1933).