

Qualitativ wurden im Gitterspektrographen folgende Schwerpunkte der Absorptionsmaxima in verschiedenen Lösungsmitteln gefunden:

Petroläther	467	439 m μ	Methanol	465	437 m μ
Benzol	481,5	452 m μ	Äther	466,5	438 m μ
CS ₂	499	466 m μ	Chloroform	479	450 m μ
Äthanol	468	441 m μ			

Zusammenfassung.

Ausgehend vom Citronellal wurde durch Kondensation mit Aceton [4,8-Dimethyl-nonadien-(1,7)-yl-(1)]-methylketon (II), aus diesem mittels Propargylmagnesiumbromid 4,8,12-Trimethyl-trideca-dien-(5,11)-in-(1)-ol-(4) (III) und durch Wasserabspaltung daraus der Kohlenwasserstoff IV, 4,8,12-Trimethyl-trideca-trien-(3,5,11)-in-(1), dargestellt. Dessen Lithiumsalz hat man mit Octen-(4)-dion-(2,7) zum Diol V kondensiert, letzteres zum Diol VI partiell reduziert und aus diesem schliesslich Wasser abgespalten, wodurch das Carotinoid 6,7,6',7'-Tetrahydro-lycopin entstand. Dieses besitzt das gleiche Absorptionsspektrum wie der natürliche Carotinoidfarbstoff Neurosporin und ist mit letzterem wahrscheinlich stereoisomer.

Ausserdem wird noch eine zweite, aber mit geringerer Ausbeute verlaufende Synthese desselben Carotinoid-Kohlenwasserstoffs beschrieben.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

83. Ein zweites Pigment aus den Blüten von *Trollius europaeus*: Trolliflor

von M. Lippert und P. Karrer.

(27. II. 56.)

Die Blüten der Trollblumen enthalten neben dem früher¹⁾ isolierten Trollixanthin noch eine ganze Reihe anderer Carotinoide, von denen die meisten allerdings nur in sehr geringen Mengen vorhanden sind. Es ist uns gelungen, ein zweites Pigment zu isolieren und zu charakterisieren. Wir nennen den neuen Farbstoff Trolliflor. Er haftet im Aluminiumoxydchromatogramm etwas fester als Trollixanthin und findet sich daher in der Absorptionssäule oberhalb des letzteren.

Trolliflor ist wie Trollixanthin ein Carotinoidepoxyd, denn es wird durch HCl-haltiges Chloroform in der für Carotinoidepoxyde charakteristischen Weise in ein furanoides Oxyd umgelagert, das die Bezeichnung Trolliflavin erhalten soll.

¹⁾ P. Karrer & E. Jucker, *Helv.* **29**, 1539 (1946); P. Karrer & E. Krause-Voith, *Helv.* **30**, 1772 (1947); M. Lippert, C. H. Eugster & P. Karrer, *Helv.* **38**, 638 (1955).

Trolliflor schmilzt (im evakuierten Röhrechen) bei 200°, Trolliflavin bei 186–187°. Beide besitzen die Bruttoformeln $C_{40}H_{56}O_5$, enthalten demnach 1 Sauerstoffatom mehr als Trollixanthin und Trollichrom.

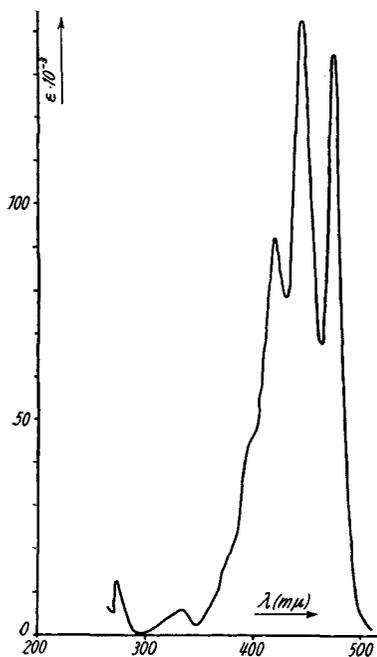


Fig. 1.
Trolliflor (in Benzol).

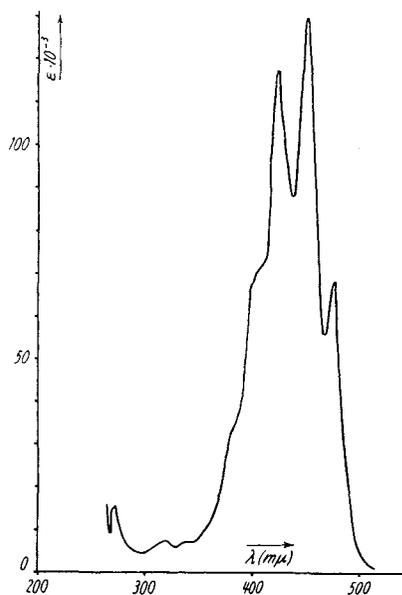


Fig. 2.
Trollixanthin (in Benzol).

Tabelle 1.

Quantitative Absorptionsspektren in Benzol (Unicam Spektrophotometer SP 500).

Substanz	c	Absorptionsmaxima		Absorptionsminima	
		λ (mμ)	ε · 10 ⁻³	λ (mμ)	ε · 10 ⁻³
Trolliflor	0,763 · 10 ⁻⁵ -m.	477	135,4	464	68
		448	142,7	433	78,4
		423	92,5		
Trollixanthin	0,7544 · 10 ⁻⁵ -m.	478	68,6	469	55,5
		455	129,8	439,5	87,6
		427	117,3		
Trolliflavin	0,4575 · 10 ⁻⁵ -m.	462	131	450	60,3
		433	132,1	419	65,2
		409	81		
Trollichrom	0,7594 · 10 ⁻⁵ -m.	463	144,2	450	64,8
		434	146,5	420	72,2
		410	90,5		

Das Absorptionsspektrum des Trolliflors ist demjenigen des Trollixanthins ähnlich, wie die Fig. 1 und 2 sowie Tab. 1 erkennen lassen. Dasselbe gilt für die beiden Farbstoffe Trolliflavin und Trollichrom (Fig. 3 und 4 sowie Tab. 1). Trolliflor und Trollixanthin sind daher vermutlich nahe verwandt.

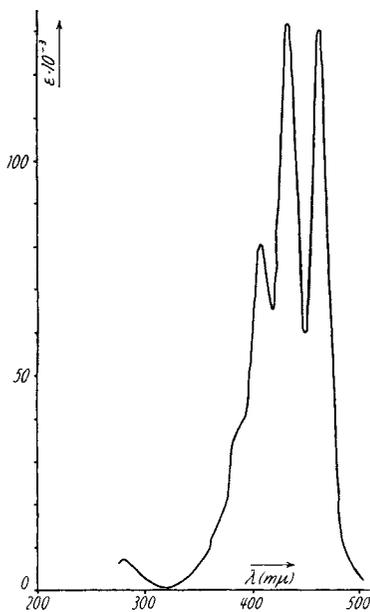


Fig. 3.
Trolliflavin (in Benzol).

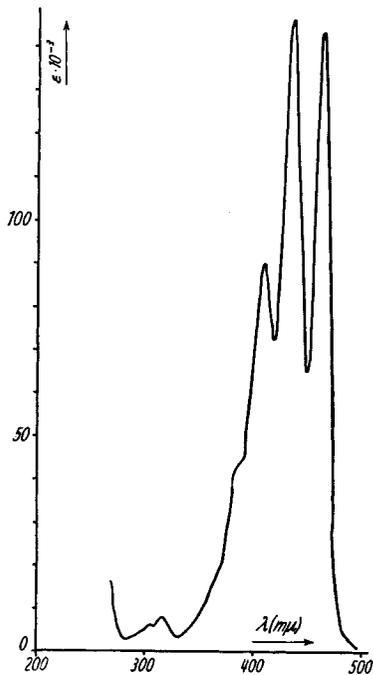


Fig. 4.
Trollichrom (in Benzol).

Experimenteller Teil.

Für die Trennung von Trollixanthin und Trolliflor erwies sich die Chromatographie an einer Aluminiumoxydsäule mit Aktivität V—VI²⁾ und Benzol als Waschflüssigkeit am günstigsten. Ein langes Auswaschen des Chromatogramms war vorteilhaft, da dadurch Begleitstoffe weitgehend entfernt wurden.

Sollen dagegen die Farbstoffe, die im Chromatogramm unterhalb des Trollixanthins liegen, untersucht werden, so ist die Aktivität IV des Aluminiumoxyds und die Verwendung von Benzol + 5 bis 15% Aceton günstig. Unter diesen Umständen erscheinen unterhalb des Trollixanthins viele (bis 20) scharfe, sehr schmale, verschiedenfarbige Zonen, von denen einige längerwellig als Trollixanthin absorbieren. Ihre Gesamtmenge ist aber gering.

Beispiel eines Chromatogramms, das der Isolierung des Trolliflors diente:

Adsorbens: Aluminiumoxyd (*Merck*) Aktivität VI. Lösungsmittel für Substanz und Waschflüssigkeit: Benzol. Dauer des Chromatogramms 10 Std. Elutionsflüssigkeit: Äther + 10% Methanol.

²⁾ *H. Brockmann & H. Schodder*, Ber. deutsch. chem. Ges. **74**, 73 (1941).

Zone	Länge	Farbe	Absorpt. Banden in Benzol	Inhaltsstoffe
0	2 cm	orange-grau	–	–
1	2 cm	rot	481; 455 m μ (scharf)	Trolliflor
2	2 cm	orange	479; 451 m μ (scharf)	
3	6 cm	orange	482; 457 m μ (scharf)	Trollixanthin
4	3 cm	orange	485,5; 460 m μ (unscharf)	
5	2 cm	gelblich	–	unscharf
6	2 cm	orange	–	unscharf
7	2 cm	gelb	–	

Trolliflor wurde aus Benzol oder Benzol-Petroläther-Gemisch umkristallisiert. Smp. 200° (unkorr., im evakuierten Röhrchen).

$C_{40}H_{56}O_5$ (616,85) Ber. C 77,88 H 9,15% Gef. C 78,25 H 9,39%

Schüttelt man eine ätherische Lösung des Farbstoffes mit konzentrierter wässriger Salzsäure, so färbt sich diese blau.

In Schwefelkohlenstoff-Lösung zeigt Trolliflor im Gitterspektroskop folgende Absorptionsmaxima: 500; 470 m μ . (Trollixanthin 501; 473 m μ). Bezügl. des quantitativen Spektrums in Benzol vgl. Fig. 1 und Tab. 1.

Umlagerung des Trolliflors in Trolliflavin: Es wurde Trolliflor in möglichst wenig reinem Chloroform gelöst, dazu das vierfache Volumen einer 0,01-n. Chloroform-Salzsäurelösung gefügt, nach 4 Min. mit Äther auf das doppelte Volumen verdünnt, die Salzsäure durch Schütteln der Ätherschicht mit verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert, die Äther-Chloroformlösung mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Den Rückstand haben wir in einem Benzol-Aceton-Gemisch (20–25% Aceton) an Zinkcarbonat chromatographiert und die Trolliflavin-Zone aus Benzol oder Benzol-Petroläther oder Äther-Petroläther umkristallisiert. Smp. 186–187° (unkorr., im evakuierten Röhrchen).

$C_{40}H_{56}O_5$ (616,85) Ber. C 77,88 H 9,15% Gef. C 78,16 H 9,00%

Trolliflavin haftet aus Benzol-Aceton-Lösung (20–25% Aceton) gut an Zinkcarbonat und liegt im Zinkcarbonat-Chromatogramm etwas unterhalb des Trolliflors, aber oberhalb des Trollichroms.

Die Schwefelkohlenstoff-Lösung des Trolliflors lässt im Gitterspektroskop folgende Absorptionsmaxima erkennen: 478; 449 m μ (Trollichrom 479; 450 m μ).

Zusammenfassung.

Aus den Blüten von *Trollius europaeus* wurde ein weiteres Carotinoid-Pigment der Zusammensetzung $C_{40}H_{56}O_5$ isoliert, das die Bezeichnung Trolliflor erhalten soll. Es handelt sich um ein Epoxyd, das sich durch Säure in das entsprechende furanoide Oxyd Trolliflavin umwandeln lässt.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.