

Stufenweise Hydrierung von Carotin*

(Kurze Mitteilung)

Von

G. Gorbach und P. Hochbahn

Aus dem Institut für biochemische Technologie und Lebensmittelchemie der Technischen Hochschule Graz

(Eingelangt am 28. Januar 1956)

Die Hydrierung von Carotin wurde bereits verschiedentlich durchgeführt, diente dabei aber meist nur als analytisches Hilfsmittel, um die Zahl der Doppelbindungen zu bestimmen. Wir stellten uns die Aufgabe, das Carotin partiell zu hydrieren, um die antioxydantische Wirkung solcher Verbindungen zu prüfen.

Aufbauend auf den verschiedenen, in der Literatur angeführten Methoden, Carotin durch Extraktion aus entwässerten Pflanzenteilen und durch Fällung aus dem Saft zu gewinnen, entwickelten wir ein kombiniertes Verfahren, das relativ gute Ausbeuten lieferte.

Zu 300 g frischen, grob zerkleinerten Karotten fügten wir nach und nach 100 ccm Alkohol, 500 ccm Petroläther (Sdp. 50 bis 70°) und eine mit etwas Wasser in der Wärme angerührte Paste von Bleioxyd und Bleiacetat¹ (1 : 1) im Turmix hinzu.

Die Menge des Fällungsmittels soll ein Zehntel der Menge des Karottensaftes betragen.

Nach beendetem Mixprozeß wird das Carotin in einem Schütteltrichter 2- bis 3mal mit je 300 bis 400 ccm reinen Petroläthers aus der breiigen Masse ausgeschüttelt. Zuletzt schüttelt man den Rückstand mit Wasser aus, von welchem man dann noch im Scheidetrichter den Rest des Petroläthers abtrennt.

Die Carotinslösungen werden filtriert und durch Abdestillieren des Petroläthers auf ein möglichst kleines Volumen eingengt. Aus der nun dunkelroten Lösung scheidet sich nach zwei Tagen im Eiskasten bis 70% des Carotins in glänzenden Kristallen ab. Sie werden abfiltriert, mit wenig Petroläther nachgewaschen und getrocknet.

Um aus dieser Waschlöslichkeit und der Mutterlauge das Carotin zu gewinnen, wird mit 5%iger alkohol. Natronlauge 3 Stdn. bei 40° verseift (1 Teil Natronlauge auf 7 Teile Carotinslösung). Nach dem Waschen mit dest. Wasser, Versetzen mit 0,1 n KOH und nochmaligem Waschen mit dest. Wasser läßt man die Lösung über aktiviertes Aluminiumoxyd laufen, wobei die restlichen Verunreinigungen adsorbiert werden. Beim Nachwaschen mit Petroläther wird das eventuell adsorbierte Carotin zuerst wieder herausgelöst. Aus der gereinigten Lösung wird der Petroläther abdestilliert, der Rückstand mit Schwefelkohlenstoff aufgenommen und dann absol. Alkohol zugegeben, wobei das Carotin auskristallisiert.

* Herrn Prof. Dr. A. Wacek zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ G. Rosenberg, Bull. soc. chim. biol. 16, 1761 (1934).

Wir erhielten mit dieser Methode aus frischen Karotten Ausbeuten bis zu 38 mg Carotin pro Kilogramm, aus gekochten oder getrockneten Karotten bedeutend weniger.

Bei der Hydrierung wendeten wir ein Verfahren im Halbmikromaßstab an, bei welchem auf den Wasserstoffverbrauch keine Rücksicht genommen wurde. Die am hiesigen Institut ausgearbeitete Mikromethode zur Jodzahlbestimmung² wurde zur Bestimmung der Doppelbindungen im Carotin angewendet und lieferte bei einem im Handel bezogenen Carotinpräparat als Durchschnittswert von 8 Titrationen die theoretische Jodzahl des Carotins von 479 bei einem Fehler von $\pm 1\%$. Mit dieser Methode kann man also die konjugierten Doppelbindungen ohne apparative Schwierigkeiten rasch und hinreichend genau bestimmen. Die Genauigkeit wird durch die größere Probenzahl erhöht, die im Mikromaßstab wegen der kurzen Dauer der Bestimmungen praktisch keine Rolle spielt.

Der gereinigte Wasserstoff wird in das zirka 150 ccm fassende, unten konisch zulaufende Hydriergefäß durch ein bis zum Boden reichendes Rohr eingepreßt, wobei das Hydrierungsgemisch gut durchgewirbelt wird.

Die Hydrierung geht mit *Raney*-Nickel als Katalysator bei Zimmertemperatur vor sich, wobei aber keine Absättigung der Ringe eintritt.

Als bestgeeignetes Lösungsmittel für das Carotin erwies sich nach unseren Versuchen Äther, in welchem die Kristalle unter dem Rückflußkühler aufgelöst werden. Außerdem versuchten wir die Hydrierung auch in Cyclohexan und in Benzol durchzuführen. In Cyclohexan verlief die Reaktion für unsere Zwecke zu rasch, auch waren die einzelnen Hydrierungsprodukte nachher viel schwieriger zu trennen; Benzol dürfte

Spuren von Katalysatorgiften enthalten, da die Reaktion hier immer nach kurzer Zeit zum Stillstand kommt.

Wir verwendeten bei allen Versuchen eine Lösung von 60 mg Carotin in 70 ccm Äther und variierten nur die Katalysatormenge und die Hydrierungsdauer. Zuerst wurde mit 2 g Nickel vollkommen durchhydriert und die Farbänderung der Lösung beobachtet (siehe Tabelle 1).

Nach der Reaktion wird der Katalysator abfiltriert. Vom Filtrat dampft man den Äther ab und die zurückbleibende alkoholische Hydrocarotinlösung scheidet im Eisschrank feine weiße Kristalle ab, die abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und im Vak. getrocknet, sich dabei

Tabelle 1

Zeit	Farbe
Nach 0 Min.	orange
„ 5 „	gelbbraun
„ 10 „	gelb
„ 15 „	grünlichgelb
„ 30 „	strohgelb
„ 50 „	fast weiß
„ 60 „	unverändert

² G. Gorbach, Mikrochem. 31, 302 (1944).

zu einer geschmolzenen paraffinähnlichen Masse umwandeln. Diese Masse hat eine mittlere Jodzahl von 86,5. Nach dem Durchlaufen dieses „Hydrocarotins“ durch eine Al_2O_3 -Adsorptionssäule beträgt die mittlere Jodzahl 87,6. Diese Werte weisen darauf hin, daß das Produkt noch 2 Doppelbindungen besitzt.

Dann wurde bei gleicher Anordnung der Versuch nach 10 Min. abgebrochen. Die Lösung war jetzt gelb, mit einem leicht grünlichen Stich. Nach Abdestillieren des Äthers schied sich bei Zimmertemperatur ein grünliches dickes Öl ab. Aus der zurückbleibenden gelben Lösung schied sich nach weiterem Einengen eine gelbe amorphe Substanz ab, die nach dem Waschen und Trocknen im Vak. auch öligen Charakter hatte. Die Jodzahl der grünen Substanz ist im Mittel 123 und entspricht 3 Doppelbindungen; die der gelben Substanz ist 171 und entspricht 4 Doppelbindungen.

Ein dritter Versuch in der gleichen Anordnung wurde nach 25 Min. abgebrochen und lieferte die gleichen Produkte, nur daß sich jetzt etwas mehr Hydrocarotin mit 3 Doppelbindungen gebildet hatte. Nach der Reinigung über Aluminiumoxyd liegt auch die Jodzahl der grünen Substanz dem theoretischen Wert näher.

Bei einem weiteren Versuch reduzierten wir die Katalysatormenge auf 1 g und unterbrachen ihn nach 7 Min. Aus der gelben Lösung konnte wieder eine gelbe Substanz abgeschieden werden, die nach dem Durchlaufen durch eine Al_2O_3 -Säule eine Jodzahl von 170, entsprechend 4 Doppelbindungen, aufwies. Wenn man den gleichen Versuch schon nach 3 Min. abbricht, erhält man zwei Produkte. Zuerst scheidet sich wieder das gelbe Hydrocarotin mit 4 Doppelbindungen ab und nach dem weiteren Einengen eine orangerote viskose Masse mit der mittleren Jodzahl von 427,5. Hier liegt also das „Dihydrocarotin“ mit 10 freien Doppelbindungen vor. Bei weiterer Verringerung der Katalysatormenge und der Hydrierungszeit kommt man immer wieder zu diesen beiden Produkten und schließlich bleibt das Carotin unverändert.

Die Hydrierungsprodukte mit 2 bis 6 abgesättigten Doppelbindungen konnten wir unter unseren Bedingungen nicht erhalten.