

# ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

71. Jahrgang · Nr. 8 · Seite 253–288 · 21. April 1959

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

## Zur Entwicklung der Carotinoid-Chemie

Paul Karrer zum 70. Geburtstag

Paul Karrer wurde am 21. April 1889 als Sohn schweizerischer Eltern in Moskau geboren. Schon 1892 siedelte die Familie in die Schweiz über. Paul Karrer besuchte das Gymnasium in Aarau und studierte nach dem Abitur (1908) Chemie an der Universität Zürich unter Prof. Alfred Werner. Schon 1911 promovierte er zum Dr. phil. mit einer Arbeit über Nitrosopentamin-Kobaltsalze. Von 1911 bis 1912 blieb Karrer als Assistent Prof. Werners am chemischen Institut der Universität Zürich, von 1912–18 arbeitete er als wissenschaftlicher Mitarbeiter Paul Ehrlichs am Georg-Speyer-Haus in Frankfurt am Main, und 1918 wurde er zum Extraordinarius und Nachfolger seines Lehrers, Prof. Werner, an die Universität Zürich gewählt. Ein Jahr später folgte seine Ernennung zum Direktor des dortigen chemischen Instituts.

Die 40-jährige überaus erfolgreiche und fruchtbare Tätigkeit des Jubilars hat in entscheidender Weise dem chemischen Institut der Zürcher Universität sein Gesicht gegeben und zum internationalen Ruf der schweizerischen Chemie beigetragen.

Prof. Karrer hat während seiner Lehrtätigkeit Hunderte von jungen Chemikern ausgebildet; als Lehrer hat er es verstanden, etwas von seiner eigenen, allem Äußerlichen abholden Wesensart auf seine Schüler zu übertragen und sie zum exakten und sauberen Experimentieren zu erziehen. Der Einfluß seiner in ihrer Feinheit markanten und liebenswürdigen Persönlichkeit ist so groß, daß er vielen seiner Schüler zum Vorbild wurde.

Über die Ehrungen, die Prof. Karrer im Laufe seiner langen Schaffensperiode zuteil wurden, sei hier nicht ausführlich berichtet. Dreizehn Ehrendoktor-Diplome, viele Ehrenmitgliedschaften von wissenschaftlichen Akademien, Ehrenmitgliedschaften verschiedener ausländischer chemischer und biochemischer Gesellschaften, vor allem aber der 1937 für seine Forschungen auf dem Gebiet der Carotinoide und Flavine (inkl. Vitamin A und B) verliehene Nobelpreis legen dafür Zeugnis ab, wie sehr sein wissen-

schaftliches Werk in der ganzen Welt Beachtung und Bewunderung gefunden hat. Nahezu 1000 wissenschaftliche Abhandlungen sind von Paul Karrer bis heute geschrieben worden, und wir zweifeln nicht daran, daß diese Zahl auch weiterhin ansteigen wird. Sein klassisches „Lehrbuch der organischen Chemie“, das in viele Sprachen übersetzt wurde, hat ebenfalls einen wichtigen Einfluß auf die Ausbildung junger Chemiker gehabt, und seine gemeinsam mit dem Schreiber dieser Zeilen verfaßte Monographie über die Carotinoide (1948), die auch ins Englische übersetzt wurde, gab eine umfassende Übersicht des gesamten damaligen Wissens über dieses interessante Gebiet der Naturstoffchemie.

Neben seiner wissenschaftlichen Arbeit hat Paul Karrer immer wieder Zeit gefunden, um nationalen und internationalen chemischen Organisationen mit seinem reichen Wissen und seiner großen Erfahrung zu helfen. Erwähnt sei hier nur, daß er 1955 als Präsident des 14. Internationalen Kongresses für Reine und Angewandte Chemie in Zürich eine große Aufgabe in hervorragender Weise gelöst hat.

Im Verlauf seiner 50-jährigen wissenschaftlichen Tätigkeit hat sich Paul Karrer mit vielen Problemen der organischen — vor allem der Naturstoff-Chemie — beschäftigt. Wir erwähnen in diesem Zusammenhang nur seine Untersuchungen über die Zucker und Gerbstoffe, seine Arbeiten über den räumlichen Bau der verschiedenen Strukturelemente des Eiweißes, seine Vitamin-Arbeiten, vor allem die Reindarstellung und Strukturaufklärung von Vitamin A, die künstliche Herstellung von Vitamin B<sub>2</sub> und des Antisterilitätsvitamins E, sowie die Isolierung des Vitamins K, ferner seine Arbeiten auf dem Gebiet der Enzyme, der Curare- und Schachtelhalm-, sowie anderer Alkalioide; ganz besonders intensiv hat sich Karrer aber mit der Chemie und Biochemie von Pflanzenfarbstoffen, vor allem der Carotinoide, beschäftigt. Wer ihn näher kennt, weiß, mit welcher Liebe und Hingabe er seinen schö-

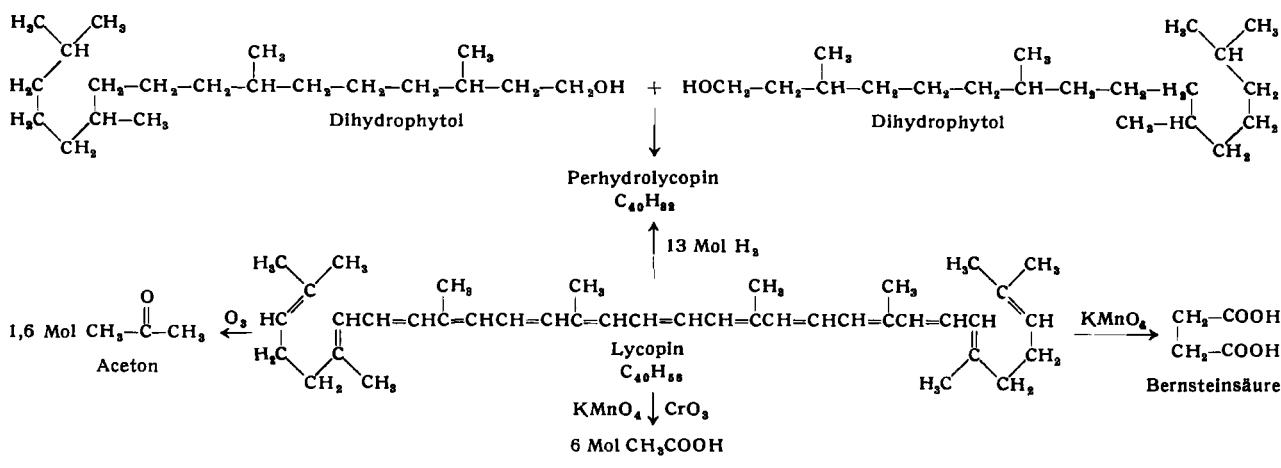


GDCh-Bildarchiv

nen Garten auf dem Zürichberg mit der prächtigen Aussicht auf den See und die Alpen pflegt. So kommt es wohl nicht von ungefähr, daß sein Drang nach Erkenntnis der tieferen Zusammenhänge im Naturgeschehen ihn schon früh dazu geführt hat, sich mit Pflanzenfarbstoffen zu beschäftigen, und nach und nach wurde dieses Gebiet zusammen mit dem (zum Teil nahe verwandten!) Vitamin-Gebiet zu einer seiner wichtigsten Arbeitsrichtungen. Mitentscheidend war dabei vielleicht die Entdeckung des strukturellen Zusammenhangs zwischen Vitamin A und den Carotinoiden und die Entdeckung des Provitamin-A-Charakters bei einigen von ihnen.

ren 1929–1931 gelungen war, überführen und damit die Richtigkeit der *Karrerschen* Lycopin-Formel bestätigen (Schema 2).

Die Strukturaufklärung des  $\beta$ -Carotins verlief zum Teil jener des Lycopins analog; größere Schwierigkeiten bereiteten jedoch die beiden endständigen  $\beta$ -Jonon-Ringe. Ihr Vorliegen konnte von *Karrer* auf Grund von Abbaureaktionen eindeutig sichergestellt werden, wobei die Bildung von Dimethyl-malonsäure,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-bernsteinsäure, Geronsäure und  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-glutarsäure eindeutigen Aufschluß über den Aufbau beider endständigen Ringe ergab (Schema 3 s. S. 255).



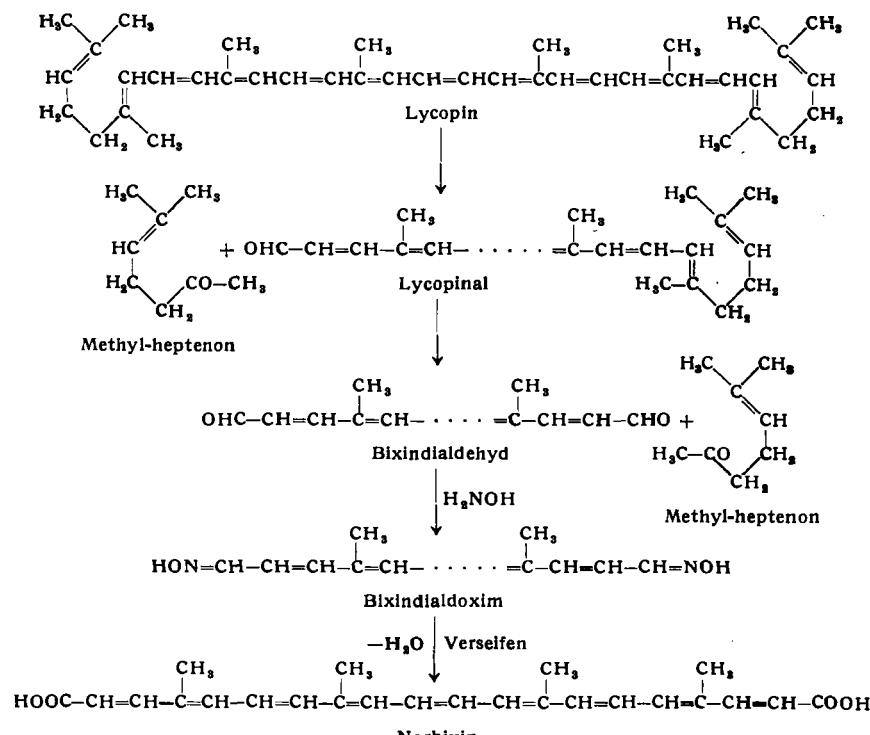
### Schema 1. Strukturaufklärung von Lycopin

Als Paul Karrer und praktisch zur gleichen Zeit auch Richard Kuhn ihre Untersuchungen über die Struktur der Carotinoide aufnahmen, war darüber nur sehr wenig bekannt. In etwa dreijähriger Arbeit gelang Karrer die Aufstellung der Strukturformeln für Lycopin,  $\beta$ -Carotin und  $\alpha$ -Carotin, Dihydro- $\beta$ -carotin, Xanthophyll und Zeaxanthin, während R. Kuhn die Formeln für  $\gamma$ -Carotin, Kryptoxanthin, Physalin und Bixin ermitteln und beweisen konnte. Damit waren die zehn wichtigsten der damals bekannten etwa 15 natürlichen Carotinoide in ihrem Bau geklärt. Den Strukturbeweis für Lycopin — so wie ihn Karrer geführt hat — zeigt kurz das Schema 1.

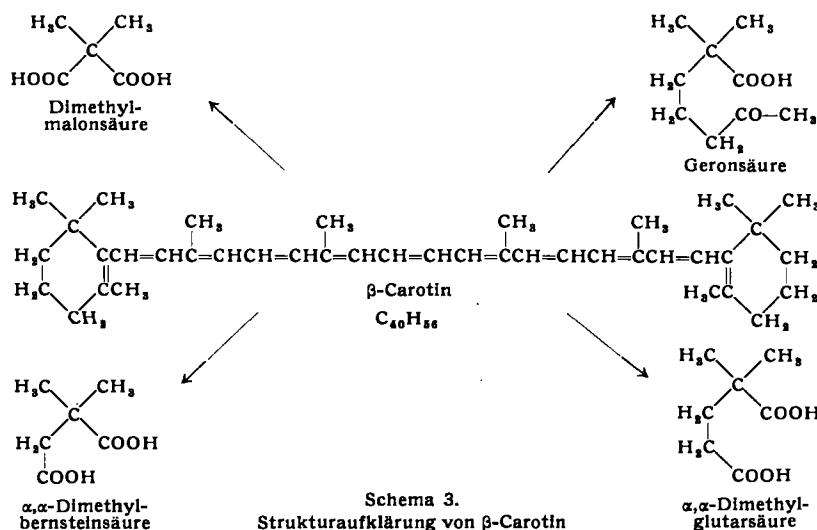
Nachdem R. Willstätter und H. H. Escher erkannt hatten, daß Lycopin die Bruttoformel  $C_{40}H_{56}$  zukommt, haben Karrer und Mitarbeiter festgestellt, daß 13 Doppelbindungen in der Moleköl vorliegen, und daß beim Ozon-Abbau 1,6 Mol Aceton, mit  $KMnO_4$  Bernsteinsäure gebildet werden. Aceton entstammt dabei zwei Isopropyliden-Gruppen, und Bernsteinsäure wird aus  $=CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C=$  erhalten. Der Kaliumpermanganat-Chromsäure-Abbau zeigte das Vorliegen von sechs endständigen Methyl-Gruppen an, und die Totalsynthese des Perhydro-lycopins aus 2 Mol Phytol führte Karrer schließlich zur Aufstellung der Lycopin-Formel. Bald darauf konnte R. Kuhn Lycopin über Lycopinal, Bixindialdehyd und Bixin-dialdoxim in Nor-bixin, dessen Konstitutionsaufklärung ihm in den Jah-

Nach und nach konnte so ein großer Teil der natürlichen Carotinoide in ihrer Struktur aufgeklärt werden, wobei es sich zeigte, daß sie eine sehr homogene Substanzgruppe bilden und daß sie sich alle vom Lycopin ableiten, und zwar durch Ringschluß an einem oder beiden Enden der Molekel und durch eine eventuelle Verschiebung von Doppelbindungen; das Schema 4 (s. S. 255) zeigt diese Zusammenhänge.

Die übrigen Carotinoide leiten sich nun von diesen drei Carotinoiden ab, indem sie in ihrer Moleköl noch Hydroxyl-



**Schema 2.** Überführung des Lycopins in Norbixin (*R. Kuhn*)

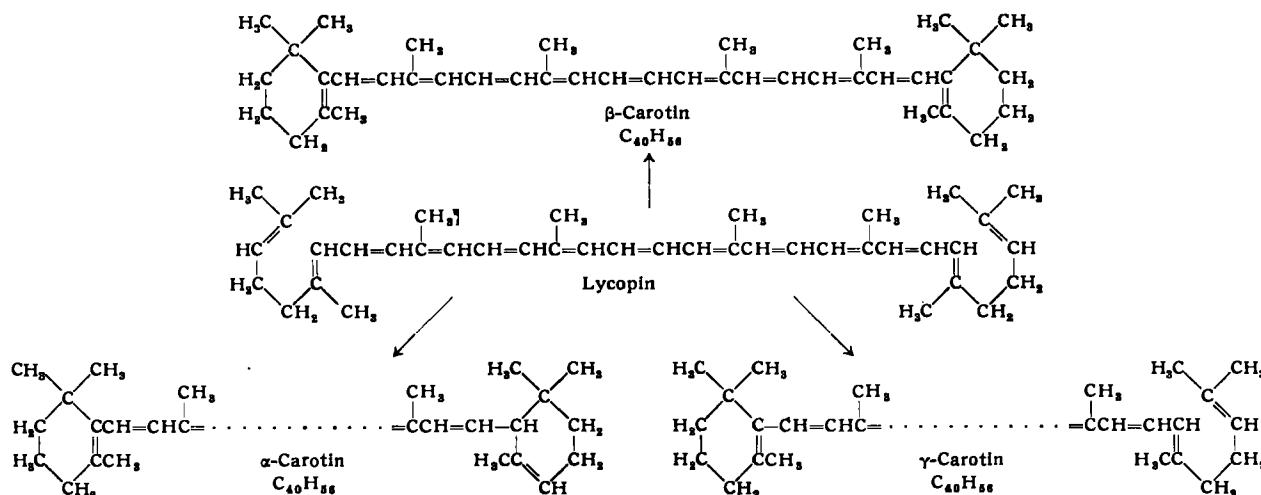


Schema 3.  
Strukturaufklärung von  $\beta$ -Carotin

Gruppen oder Carbonyl-Gruppen oder beides besitzen. Wir wollen diese Gesetzmäßigkeiten am  $\beta$ -Carotin und den von ihm abgeleiteten natürlichen Carotinoiden illustrieren:

Kryptoxanthin	= 3-Hydroxy- $\beta$ -carotin
Zeaxanthin	= 3,3'-Dihydroxy- $\beta$ -carotin
Astaxanthin	= 3,3'-Dihydroxy-4,4'-dioxo- $\beta$ -carotin
Astazin	= 3,3',4,4'-Tetraoxo- $\beta$ -carotin
Echinonon	= 4-Oxo- $\beta$ -carotin
Canthaxanthin	= 4,4'-Dioxo- $\beta$ -carotin

Außer diesen hydroxyl- bzw. carbonylhaltigen Carotinen gibt es noch eine große Gruppe von Oxydationsprodukten.



Schema 4. Lycopin als Grundkörper für  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Carotin

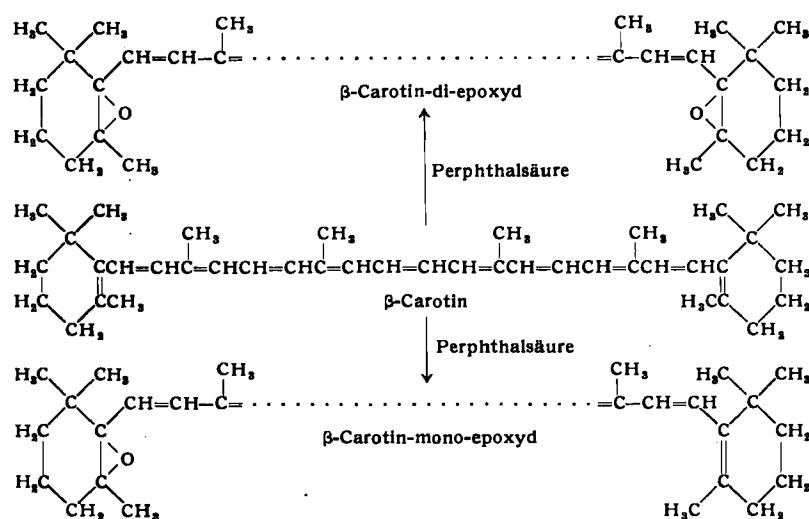
ten (von den Carbonsäuren wie Bixin sehen wir hier ab), die in neuerer Zeit intensiv bearbeitet wurden. Es handelt sich um Carotinoid-epoxyde und die furanoiden Carotinoid-oxyde, die von Karrer und dem Verfasser erstmals in den Jahren 1944/1945 hergestellt wurden. Diese Gruppe von Carotinoid-oxyden ist insofern besonders interessant, als es sich gezeigt hat, daß sie in der Natur (z. B. in grünen Blättern) weit verbreitet sind und daß einzelne von ihnen Provitamin-A-Charakter besitzen.

Bereits 1928 haben R. Pummerer und Mitarbeiter versucht, mit Hilfe der Anlagerung von Sauerstoff durch Benzoopersäure die Anzahl der Doppelbindungen einer Polyen-Moleköl zu bestimmen. Als wir solche Oxydationsversuche mit Phthal-

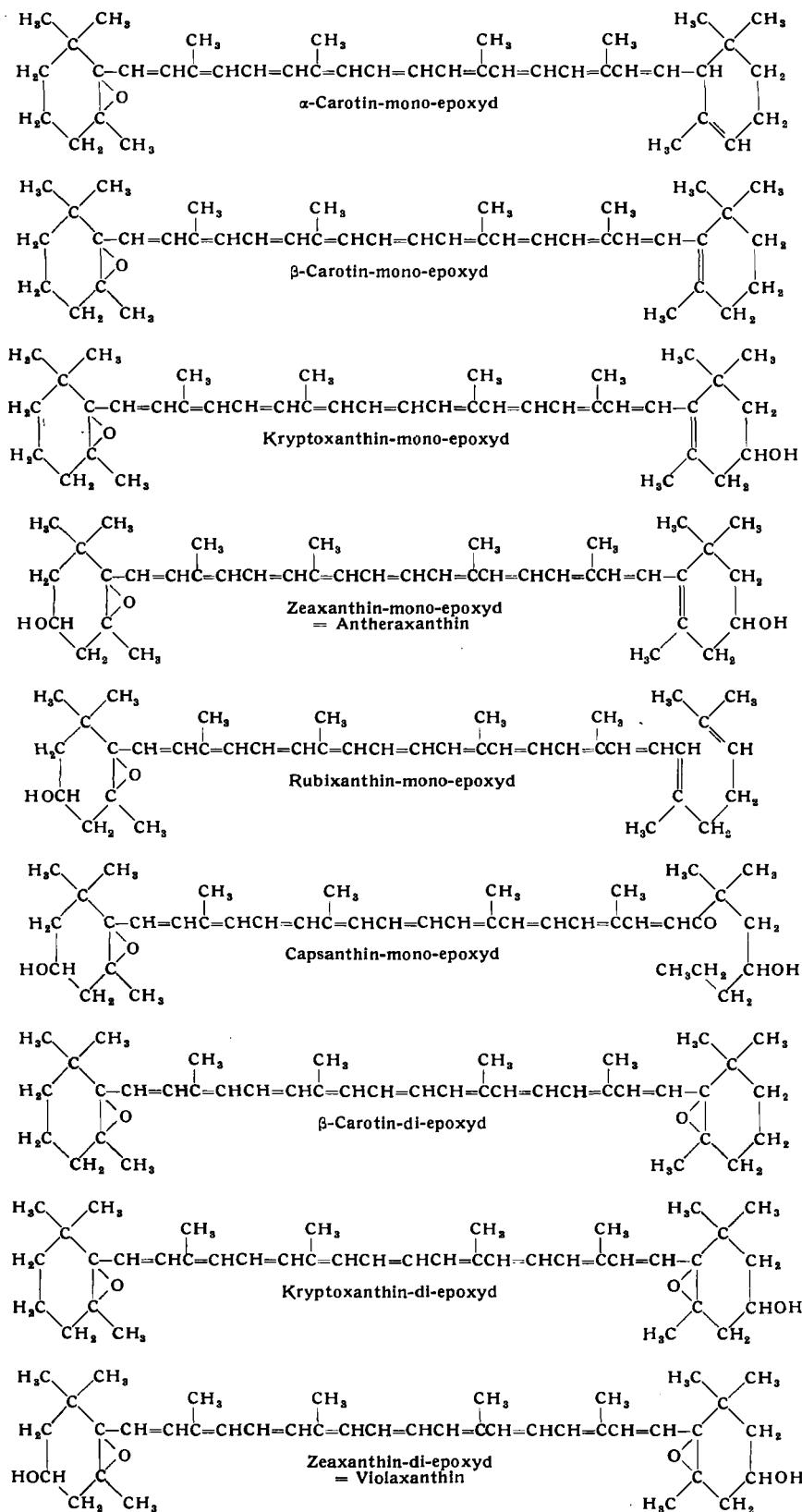
persäure aufnahmen, ging es aber darum, durch milde Behandlungsmethoden eine selektive Anlagerung von Sauerstoff an einzelne Doppelbindungen der Carotinoid-Moleköl herbeizuführen. Es gelang dabei, in solche Carotinoide, die einen oder zwei  $\beta$ -Jonon-Ringe besitzen, Epoxyd-Gruppierungen einzuführen, und es entstanden gut definierte 1,2-Epoxyde, in denen der Oxido-Sauerstoff an der ursprünglichen Doppelbindung des  $\beta$ -Jonon-Rings, d. h. an den C-Atomen 5, 6 bzw. 5', 6' fixiert ist. Besitzt ein Carotinoid-Farbstoff einen  $\beta$ -Jonon-Ring, dann wird ein Mono-epoxyd gebildet, besitzt er deren zwei, dann entstehen nebeneinander ein Mono-epoxyd und ein Di-epoxyd. Diese Verhältnisse zeigt das Reaktionsschema 5.

Nach dieser Methode sind die Epoxyde aufgebaut worden, die das Schema 6 (s. S. 256) aufführt.

Diese Untersuchungen gewannen durch zwei Befunde plötzlich an Aktualität: Zunächst zeigte es sich, daß das von uns hergestellte Zeaxanthin-di-epoxyd identisch mit dem aus den Blüten des gelben Stiefmütterchens, *Viola tricolor*, isolierten natürlichen Pigment Violaxanthin ist, und daß das Zeaxanthin-mono-epoxyd dem aus den Antheridien von *Lilium tigrinum* gewonnenen Antheraxanthin entspricht. Durch diese Befunde konnte die Struktur



Schema 5. Epoxyde des  $\beta$ -Carotins

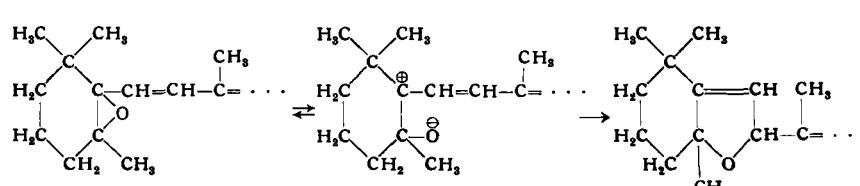


Schema 6. Partialsynthetisch hergestellte Carotinoid-epoxyde

der beiden Carotinoide, an deren Aufklärung man lange Jahre vergeblich gearbeitet hat, geklärt werden. Dann aber zeigte es sich, daß die Carotinoid-epoxyde recht unbeständige, vor allem gegen verdünnte Mineralsäuren außerordentlich empfindliche Verbindungen sind. Durch einen Zufall gelang es jedoch, die „Zersetzungsprodukte“ als wohldefi-

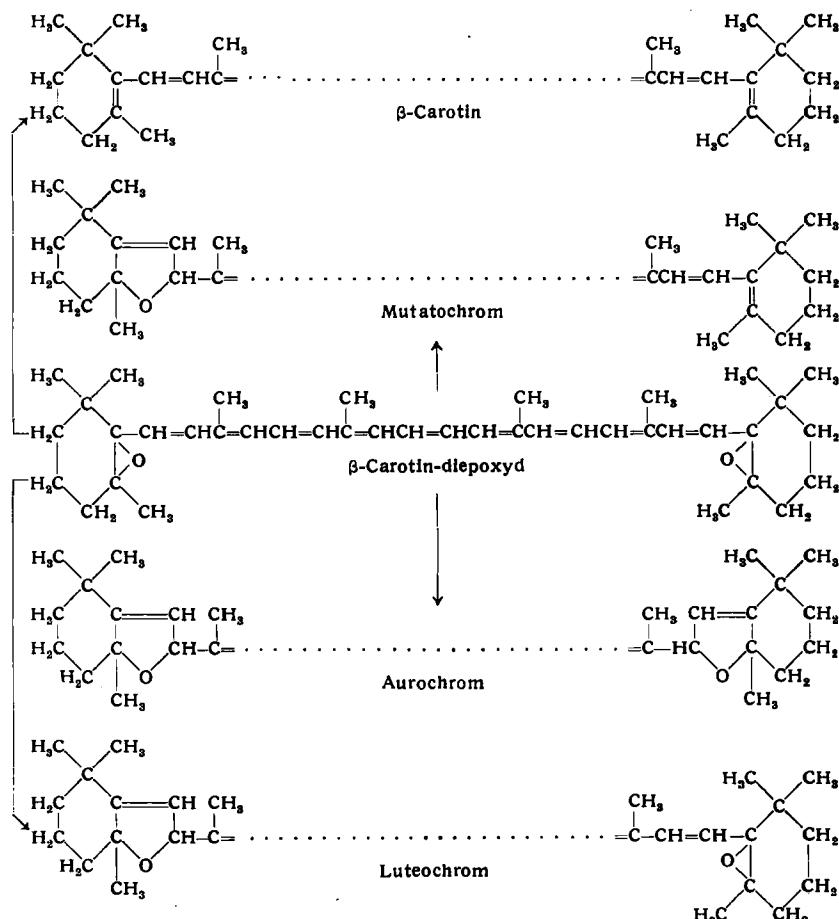
nierte, einheitliche Carotinoid-oxyde zu isolieren, ihre Struktur aufzuklären und sie wiederum mit natürlichen Carotinoiden zu identifizieren.

Die Entdeckungsgeschichte dieser Säureumlagerung ist vielleicht von allgemeinem Interesse, weshalb sie hier geschildert sei. Wir hatten unsere Untersuchungen mit Carotinoid-epoxyden schon praktisch abgeschlossen; es war gelungen, Violaxanthin und Antherraxanthin partialsynthetisch durch Epoxydierung von Zeaxanthin zu erhalten, und wir waren im Begriff, diese Befunde zu publizieren. Die ganze Arbeit war schon praktisch fertig, einzig die Spektren der neuen Carotinoid-epoxyde sollten noch in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen werden. Das bekannte Dreibandenspektrum der Carotinoide wurde dabei in erster Linie in Schwefelkohlenstoff, dann auch in anderen Lösungsmitteln, wie Benzol, Petroläther, Äthan und Chloroform, ermittelt. Xanthophyll-epoxyd besitzt in Schwefelkohlenstoff ein Absorptionsspektrum mit Maxima bei 501,5 und 472 m $\mu$ . Nun war es bekannt, daß die Carotinoide in Chloroform etwas kurzwelliger absorbieren; diese Differenz beträgt im allgemeinen ca. 20 m $\mu$ . Als wir entsprechende Versuche mit Xanthophyll-epoxyd machten, fiel es uns auf, daß das Chloroform-Spektrum viel kurzwelliger war, als man erwarten sollte. Die Banden lagen bei 459 und 430 m $\mu$  anstatt bei etwa 480 und 450 m $\mu$ . Dieser Befund kam uns eigenartig vor; wir wiederholten die Messungen mehrmals und stellten dabei fest, daß bei einer frisch zubereiteten Chloroform-Lösung des Xanthophyll-epoxyds die Banden auch tatsächlich bei ca. 480 und 450 m $\mu$  liegen, daß sie aber sehr schnell nach dem kürzerwelligen Bereich zu wandern beginnen, um bei 459 und 430 m $\mu$  anzuhalten. Dieses eigenartige Verhalten hat man früher bei Carotinoide nie beobachtet, und so beschlossen wir, die Lösung, die wir für diese Spektralanalyse hergestellt hatten, näher zu untersuchen. Groß war die Überraschung, als wir feststellten, daß mit dem Xanthophyll-epoxyd in Chloroform eine Umwandlung vor sich gegangen war, und daß aus dem Xanthophyll-epoxyd Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin, das wir einige Jahre zuvor aus Winterastern isoliert hatten, sowie eine geringe Menge Xanthophyll selbst, entstanden waren. Weitere Untersuchungen dieses Zusammenhangs haben dann gezeigt, daß wir für diese Absorptionsmessungen älteres Chloroform verwendet hatten, das bereits Spuren von Salzsäure enthielt. Diese Salzsäure hat die Umlagerung der Epoxid-Gruppierung in ein furanoide Oxyd gemäß Schema 7 bewirkt. Daneben entstand auch das ursprüngliche Carotinoid, das seine Bildung einer Abspaltung des Oxido-Sauerstoffs verdankt.



Schema 7. Umlagerung der Carotinoid-epoxyde in furanoide Oxyde

So war es möglich, aus jedem der weiter oben erwähnten Carotinoid-mono-epoxyde ein neues, furanoides Oxyd darzustellen; aus Di-epoxyden erhielt man bisweilen sogar drei Verbindungen mit Furan-Ringen. Am Beispiel des  $\beta$ -Carotinoid-di-epoxyds (Schema 8) sei dieses Verhalten illustriert.



Schema 8. Umwandlung des  $\beta$ -Carotinoid-di-epoxyds

Wir haben schon erwähnt, daß furanoide Carotinoidoxyde in der Natur vorkommen. Zu ihnen gehören z. B. Flavoxanthin, Chrysanthemaxanthin, Auroxanthin, Mutatochrom, Flavochrom und Rubichrom. Von den bis heute hergestellten furanoiden Oxyden zeigt das Schema 9 (s. S. 258) eine Auswahl.

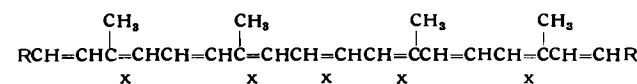
Wenn man bedenkt, wie selten Epoxyde in der Natur sind, so überrascht die Feststellung, daß sie als Blütenfarbstoffe der Polyen-Reihe recht große Verbreitung besitzen. Interessant war auch der Befund, daß ein in seiner Struktur nicht aufgeklärtes Derivat des Vitamins A, das sich im Fischtran findet, identisch ist mit dem von uns hergestellten Epoxyd des Vitamins A. Sonst scheinen aber Carotinoid-epoxyde in tierischen Organen nicht vorzukommen; auch ist ihre biologische Funktion noch gänzlich ungeklärt.

Es ist zu erwarten, daß Verbindungen mit mehreren Doppelbindungen in cis-trans-isomeren Formen vorkommen; 1923 haben F. Herzig und J. Faltis festgestellt, daß Bixin in zwei isomeren Formen vorliegt, und Karrer und Mitarbeiter bewiesen 1929, daß diese beiden Formen cis-trans-Isomere sind. Später haben R. Kuhn und A. Winterstein im Safran neben dem Hauptpigment, dem Crocetin, in kleiner Menge eine Form gefunden, die ebenfalls ein geometrisches Isomeres des ersten darstellt. Seit etwa 20 Jahren bearbeiten L. Zechmeister und Mitarbeiter das

Gebiet der cis-trans-Isomerie, und ihnen ist es zu verdanken, daß auf diesem komplizierten und interessanten Gebiet in den wesentlichen Punkten Klarheit geschaffen wurde. Sie fanden Methoden, um die natürlichen Carotinoide — wie z. B. Lycopin,  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Carotin —, die in der Natur als all-trans-Verbindungen vorliegen, reversibel in

cis-trans-isomere Formen überzuführen. Für diese Isomerisierungen kommen in Frage: Thermische cis-trans-Umlagerung in Lösung, cis-trans-Umlagerung durch Schmelzen der Kristalle, cis-trans-Umlagerung durch Jod-Katalyse und Belichtung bei Zimmertemperatur in Lösung, cis-trans-Umlagerung durch Säurekatalyse in Lösung und photochemische cis-trans-Umlagerung in Lösung. Zechmeister und seine Mitarbeiter haben verschiedene Carotinoide in die cis-Form übergeführt; später konnten auch in der Natur Carotinoide mit teilweiser cis-Konfiguration, wie z. B. das Pro- $\gamma$ -Carotin und das Pro-Lycopin, aufgefunden werden.

L. Pauling hat nun vor einigen Jahren die Theorie aufgestellt, daß nicht an allen Doppelbindungen eines Carotinoids cis-Konfiguration möglich ist. Nur die mit einem x bezeichneten Stellen würden cis-Lage der Substituenten



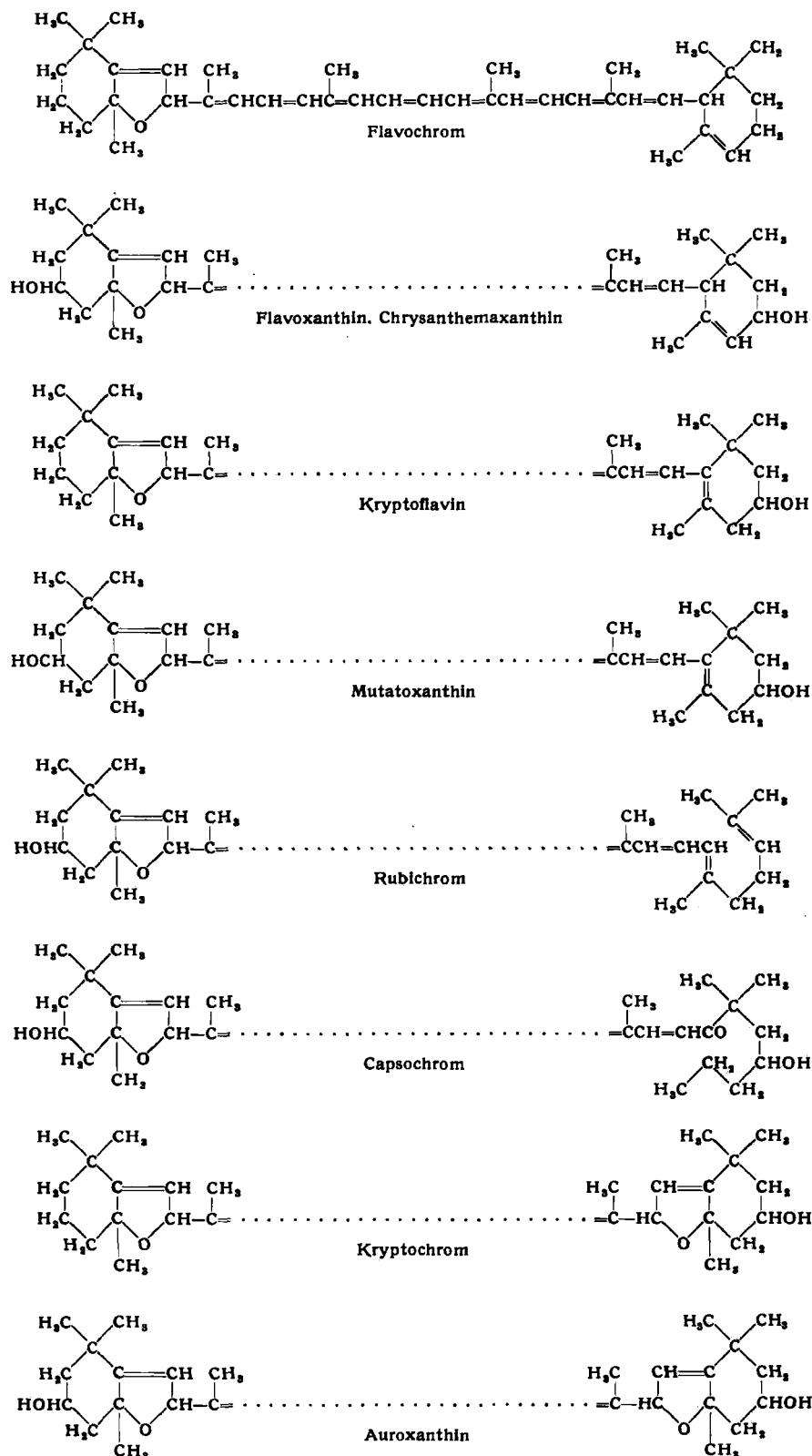
erlauben, die übrigen Kohlenstoff-Doppelbindungen erlaubten keine cis-Konfiguration, da infolge der Raumbeanspruchung der  $\text{CH}_3$ -Gruppen die cis-Konfiguration mit einer so starken Verdrehung der Molekel um die Einfachbindung verbunden wäre, daß die Resonanz, die an den komplanaren Bau der Molekel gebunden ist, praktisch

unterbrochen wäre. Die Verminderung der Resonanzenergie wird aber als ein Maß für die Instabilität einer Verbindung angesehen.

Karrer hat diese Theorie, die bis vor kurzem als unumstößlich betrachtet wurde, geprüft und hat dazu 1.18-Diphenyl-3.7.12.16-tetramethyl-octadeca-nona-ene aufgebaut und als Modellsubstanzen benutzt. Infolge der beiden Phenyl-Gruppen am Ende der Kette zeichnet sich das Molekül durch größere Stabilität aus und ist für konfigurative

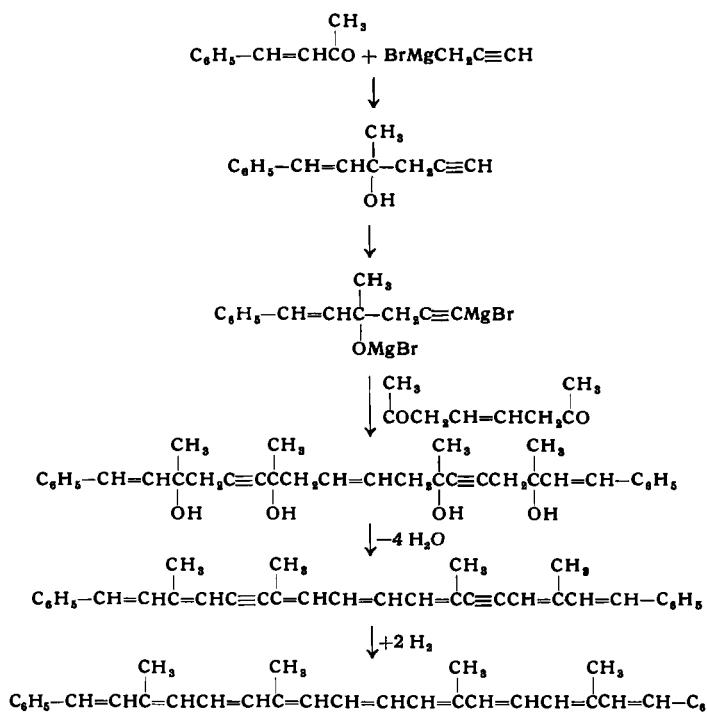
Untersuchungen in besonderem Maße geeignet. Auf dem Weg, den das Schema 10 (s. S. 259) andeutet, gelang es, cis-Isomere herzustellen, die mit Sicherheit cis-Konfiguration an den „verbotenen“ Doppelbindungen besitzen.

Später gelang es Karrer, Lycopine und  $\beta$ -Carotin mit cis-Konfiguration an gehinderten Doppelbindungen total-synthetisch herzustellen, so daß nun kein Zweifel mehr besteht, daß cis-Polyene mit cis-Konfiguration an sterisch gehinderten Doppelbindungen möglich sind. Solche Ver-



Schema 9. Furanoide Carotinoid-oxyde

bindungen sind jedoch weniger stabil als die natürlichen all-trans-Carotinoide, oder cis-Formen mit cis-Konfiguration an ungehinderten Doppelbindungen.



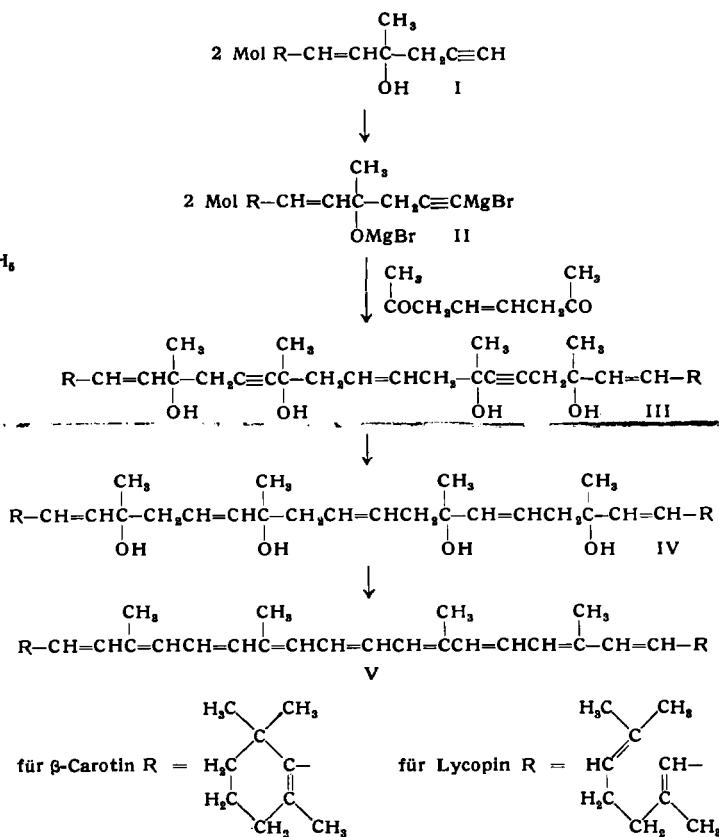
In unserem Querschnitt durch die Entwicklung der Carotinoid-Chemie können wir natürlich nur einige markante Züge beschreiben. Zu diesen gehören auch die ersten Totalsynthesen von Carotinoid-Farbstoffen. Schon 1948 hatte Karrer beim Umsatz von Vitamin-A-Kalium und Toluol-sulfonsäure-chlorid in sehr kleiner Menge einen Polyen-Farbstoff erhalten, der wahrscheinlich mit  $\beta$ -Carotin identisch war. Rund zwei Jahre später gelang es ihm und gleichzeitig auch H. H. Inhoffen, ein natürliches Carotinoid,  $\beta$ -Carotin, totalsynthetisch in kristalliner, reiner Form herzustellen. Diese Synthese beschreibt Schema 11.

$\beta$ -Jonon wurde mit Propargylbromid und Zink zum Alkohol I [1',1',5'-Trimethyl-cyclo-hexen(5')-yl(6')-3-methyl-hexen(1)-in(5)-ol(3)] kondensiert, dieser Alkohol in die gemischte Magnesium-Verbindung II übergeführt und diese mit Oeten(4)-dion(2,7) reagieren gelassen, wobei das Tetraol IV entstand. Dieses Tetraol wurde reduziert, wobei aus den beiden Dreifachbindungen zwei Kohlenstoff-Doppelbindungen resultierten, aus dem Alkohol V wurde mit Toluolsulfonsäure Wasser abgespalten, und es entstand neben anderen Produkten  $\beta$ -Carotin, das in reiner kristallisierter Form isoliert werden konnte. Verwendet man zu dieser Synthese statt  $\beta$ -Jonon andere Jonone oder auch Jonongemische, so entstehen Lycopin,  $\alpha$ -Carotin,  $\gamma$ -Carotin und  $\epsilon_1$ -Carotin.

Seit 1950 wurden im Karrerschen Laboratorium außer dem  $\beta$ -Carotin das Lycopin, ein  $\epsilon_1$ -Carotin, das DL- $\alpha$ -Carotin, das Decapreno- $\beta$ -carotin, das Decapreno- $\epsilon_1$ -carotin, das Dodecapreno- $\beta$ -carotin, das  $\gamma$ -Carotin und das Escholtzxanthin, sowie mehrere andere in der Natur nicht vorkommende Polyen-Farbstoffe durch Totalsynthese erhalten. Zu gleicher Zeit hat auch Inhoffen interessante

neue Verfahren für Carotinoid-Synthesen ausgearbeitet, und O. Isler und Mitarbeitern gelang eine technische Synthese verschiedener Carotinoide, die auf diese Weise zu leicht zugänglichen Verbindungen mit Verwendung als Lebensmittelarbstoffe wurden.

Mit diesen Ausführungen über die Synthese natürlicher Carotinoide wollen wir diesen Aufsatz schließen. Ein Gebiet, das 1831 mit der Isolierung seines ersten Vertreters, des  $\beta$ -Carotins, angeschnitten wurde, und in welchem sich seit etwa 1928 so hervorragende Forscher wie Karrer, R. Kuhn, Zechmeister, Pummerer, Inhoffen, I. M. Heilbron, E. Lederer, Isler und andere intensiv betätigt haben, kann hier nicht ausführlich behandelt werden. Die Übersicht mag dem Leser immerhin zeigen, daß Karrer in den vergangenen 30 Jahren sowohl bei der Strukturaufklärung als auch bei den ersten Partialsynthesen und bei der Totalsynthese natürlicher Carotinoide bahnbrechendes geleistet hat und wie kein anderer zur Erforschung der Carotinoide beitrug.



Karrer-Schüler, die über die ganze Welt verstreut sind, gedenken heute ihres Lehrers, und sie vereinigen sich mit zahllosen in- und ausländischen Chemikern im Wunsche, es möge Paul Karrer auch weiterhin gute Gesundheit, ungebrochene Schaffensfreude und Erfolg bei seinen Untersuchungen beschieden sein. Sie alle gratulieren ihm auf das herzlichste und entbieten ihm die besten Glückwünsche zu seinem 70. Geburtstag.

E. Jucker, Basel