

**220. Richard Kuhn. Alfred Winterstein  
und Werner Kaufmann: Zur Kenntnis des Physalis-Farbstoffes  
(Über konjugierte Doppelbindungen, XII<sup>1)</sup>).**

[Aus d. Agrikulturchem. Laborat. d. Eidg. Techn. Hochschule.]

(Eingegangen am 1. Mai 1930.)

Der rote Farbstoff der Kelche und Beeren von *Physalis* (*Physalis Alkekengi* und *Physalis Franchetti*, Juden-Kirschen, Chinesische Laternen) ist von R. Kuhn und W. Wiegand<sup>2)</sup> in kristallisiertem Zustande gewonnen und als Polyen-Pigment charakterisiert worden. Unter Polyen-Pigmenten bzw. Polyen-Farbstoffen verstehen wir Verbindungen, deren Farbcharakter ausschließlich oder zum größten Teil durch eine längere offene Kette von konjugierten Doppelbindungen bedingt wird.

Die ersten Analysen des *Physalis*-Farbstoffes, der den Namen *Physalien* erhielt, führten zu der Formel  $C_{60}H_{96}O_4$ , wobei bemerkt wurde, daß diese Formel mit Rücksicht auf die Größe der Molekel noch nicht ganz sicher sei. Es war angenommen, daß der Farbstoff sich gleich dem Carotin,  $C_{40}H_{56}$ , dem Xanthophyll,  $C_{40}H_{56}O_2$ , und deren Verwandten, entsprechend der Annahme von R. Willstätter und W. Mieg<sup>3)</sup> aus Isopren-Resten aufbaue. In der Tat gelang es beim oxydativen Abbau nach R. Kuhn, A. Winterstein und L. Karlovitz<sup>4)</sup>, der die Bestimmung der Seitenketten im Bixin und Crocetin ermöglicht hatte, bedeutende Mengen Essigsäure (5 Mole, auf  $C_{60}H_{96}O_4$  ber.) zu erhalten, die offenbar den aus Isopren-Resten herrührenden, seitenständigen Methylgruppen entstammten.

Es entsteht aber beim Abbau mit Permanganat neben der Essigsäure noch in beträchtlicher Menge eine nicht flüchtige Fettsäure, die sich unschwer mit Palmitinsäure identifizieren ließ. Daraus ergibt sich, daß der *Physalis*-Farbstoff, abweichend von allen bisher bekannten Farbstoffen der Carotin-Reihe und entgegen der ursprünglichen Annahme, zu einem großen Teil nicht aus Isopren-Resten aufgebaut ist. Auch bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert das *Physalien* reichlich Palmitinsäure. Die Palmitinsäure entsteht jedoch dabei nicht durch Zertrümmerung eines größeren Kohlenstoff-Gerüsts, denn sie läßt sich, wie wir

<sup>1)</sup> Die früheren Mitteilungen, von R. Kuhn u. A. Winterstein, sind erschienen: I. Mitteil.: „Synthese von Diphenyl-polyenen“, *Helv. chim. Acta* **11**, 87 [1928]; II. Mitteil.: „Synthese von Biphenyl-polyenen“, *Helv. chim. Acta* **11**, 116; III. Mitteil.: „Wasserstoff- und Brom-Anlagerung an Polyene“, *Helv. chim. Acta* **11**, 123; IV. Mitteil.: „Molekelverbindungen und Farbreaktionen der Polyene“, *Helv. chim. Acta* **11**, 144; V. Mitteil.: „Bemerkungen zur Konstitution des Carotins und des Bixins“ von R. Kuhn u. A. Winterstein, *Helv. chim. Acta* **11**, 427; VI. Mitteil.: Der Farbstoff der chines. Gelbschoten. Über das Vorkommen von Polyen-Farbstoffen im Pflanzenreiche“ von R. Kuhn, A. Winterstein u. W. Wiegand, *Helv. chim. Acta* **11**, 716; VII. Mitteil.: „Bestimmung der Seitenketten im Bixin und Crocetin“ von R. Kuhn, A. Winterstein u. Laszlo Karlovitz, *Helv. chim. Acta* **12**, 64 [1929]; VIII. Mitteil.: „Synthesen mit Crotonaldehyd“ von R. Kuhn u. A. Winterstein, *Helv. chim. Acta* **12**, 493; IX. Mitteil.: „Der Farbstoff der Juden-Kirschen (*Physalis Alkekengi* u. *Physalis Franchetti*) von R. Kuhn u. W. Wiegand, *Helv. chim. Acta* **12**, 499; X. Mitteil.: „Zur Kenntnis der Äthylengruppe als Chromophor“ von R. Kuhn u. A. Winterstein, *Helv. chim. Acta* **12**, 899; XI. Mitteil.: „Über das Bixin und seinen Abbau zum Bixan“ von R. Kuhn u. L. Ehmann, *Helv. chim. Acta* **12**, 904.

<sup>2)</sup> *Helv. chim. Acta* **12**, 499 [1929].

<sup>3)</sup> A. **355**, 19 [1907].

<sup>4)</sup> *Helv. chim. Acta* **12**, 64 [1929].

gefunden haben, auch durch Verseifung bzw. Umesterung des Physaliens oder seines Perhydrokörpers gewinnen. In quantitativen Versuchen wurde festgestellt, daß 1 Mol. Palmitinsäure (256 g) aus 522 g Physalien entsteht. Das Molgewicht des Physaliens muß daher 522 oder ein Vielfaches betragen. Nimmt man einen Mono-palmitinsäure-ester an, so fällt es schwer, die dem Xanthophyll ähnliche Farbe des Alkohols mit nur 20 C-Atomen zu erklären. Verdoppelt man dagegen die Zahl 522, so stellt sich das Physalien als Di-palmitinsäure-ester des Xanthophylls oder eines Isomeren dar ( $C_{40}H_{56}O_2 + 2C_{16}H_{32}O_2 - 2H_2O = C_{72}H_{116}O_4$ , M.-G. = 1044). Diese Annahme hat sich in jeder Hinsicht bewährt, und die Formel  $C_{72}H_{116}O_4$  kann trotz des sehr hohen Molekulargewichts als gesichert gelten.

Wir haben die Darstellung des Physaliens durch Fällen der konz. Benzol-Auszüge mit Aceton an Stelle von Alkohol noch verbessern können. Bei dem ursprünglichen Darstellungs-Verfahren erschwert ein farbloser Begleitstoff, der in Petroläther unlöslich ist, und wahrscheinlich ein Oxydationsprodukt des natürlichen Pigments darstellt, die Reinigung. Den Farbstoff haben wir unter Vermeidung von Pyridin als Krystallisationsmittel erneut zur Analyse gebracht. Dabei erhielten wir C-Werte, die gut auf die neue Formel  $C_{72}H_{116}O_4$  passen. Auch die bereits mitgeteilten Molekulargewichts-Bestimmungen in Benzol stehen damit in Einklang, wenn man berücksichtigt, daß das Ergebnis bei Farbstoffen der Carotin-Reihe vielfach zu niedrig ausfällt<sup>5)</sup>.

Den Schmelzpunkt, der mit W. Wiegand zu 97° (unkorr.) angegeben wurde, finden wir mit abgekürztem Normalthermometer bei 98.5 bis 99.5° (korr., Berl-Block), etwas abhängig von der Art des Erhitzens. Das erste, von W. Wiegand vor 1½ Jahren dargestellte und unter CO<sub>2</sub> aufbewahrte Präparat schmilzt heute bei 97.5–98.5° (korr.).

Bei der katalytischen Hydrierung mit frisch reduziertem Platin-oxyd, die unter besonderen Vorsichtsmaßregeln ausgeführt wurde, beobachteten wir die Aufnahme von 11 Molen H<sub>2</sub>. Das Physalien stimmt demnach hinsichtlich der Zahl der Doppelbindungen mit Carotin<sup>6)</sup> und Xanthophyll<sup>7)</sup> überein. Der Perhydrokörper, eine nur teilweise krystallinische farblose Substanz, ist in Chloroform linksdrehend. Das Physalien selbst dreht in Chloroform-Lösung ebenfalls nach links. Die Ablesungen nahmen wir im Anschluß an L. Zechmeister bei der C-Linie vor.

Bezieht man die bei der Oxydation mit Permanganat gefundene Menge Essigsäure auf  $C_{72}H_{116}O_4$ , so ergibt sich, daß 1 Mol. Farbstoff 6 Mole Essigsäure liefert. Diese Zahl steht in Übereinstimmung mit den Erwartungen, die sich an das partielle Formelbild des Xanthophylls von P. Karrer, H. Wehrli und A. Helfenstein<sup>8)</sup> knüpfen lassen<sup>9)</sup>.

Bei der Einwirkung von alkohol. Lauge zerfällt das Physalien schon in der Kälte hydrolytisch und liefert dabei, neben 2 Molen Palmitinsäure, 1 Mol. eines zweiwertigen Farbkalkohols, der nach dem Umkrystalli-

<sup>5)</sup> A. 454, 54 [1927].

<sup>6)</sup> L. Zechmeister, L. v. Cholnoky u. V. Vrabély, B. 61, 566 [1928].

<sup>7)</sup> L. Zechmeister u. P. Tuzson, B. 61, 2003 [1928].

<sup>8)</sup> Helv. chim. Acta 18, 268 [1930].

<sup>9)</sup> Das Ergebnis wird in einer mit F. L. Orsa ausgeführten Untersuchung genauer erörtert.

sieren aus Chloroform-Äther metallglänzend violette, rauten-ähnliche Krystalle vom Schmp 202° (unkorr.) darstellt. Aus Methanol erhält man ocker-gelbe Prismen ohne Metallglanz, die bei derselben Temperatur schmelzen. Der korr. Schmp. liegt bei 206.5° (Berl-Block).

Ein Xanthophyll vom Schmp. 201–202° ist zuerst von P. Karrer, H. Salomon und H. Wehrli<sup>10)</sup> aus gelbem Mais isoliert und als Zeaxanthin beschrieben worden. Das Zeaxanthin zeigt die nämlichen Krystallformen, die wir am Verseifungsprodukt des Physaliens beobachtet haben, und es gibt mit Zeaxanthin aus Mais keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. Für die Ausführung des direkten Vergleichs sind wir Hrn. P. Karrer zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Das Physalien stellt somit den Di-palmitinsäure-ester des Zeaxanthins dar. Die Annahme von 2 Hydroxylgruppen im Zeaxanthin, die P. Karrer, H. Wehrli und A. Helfenstein<sup>11)</sup> durch Analyse nach Th. Zerewitinoff begründet haben, wird durch die Auffindung eines Di-palmitinsäure-esters bestätigt. In den Physalis-Kelchen ist die Palmitinsäure gegenüber anderen Fettsäuren in ganz überwiegender Menge vorhanden. Sie wurde aus den Mutterlaugen der Physalien-Darstellung durch Verseifen leicht in analysenreinem Zustand vom Schmp. 62.5° gewonnen.

Für die Gewinnung des Zeaxanthins stellen die Physalis-Kelche ein ergiebiges Ausgangsmaterial dar. Man erhält aus 1 kg etwa 12 g Physalien, das nach der Verseifung (Ausbeute 70% der Th.) etwa 4 g Zeaxanthin liefert. Diese Farbstoffmenge entspricht 2000–4000 kg gelbem Mais.

Die katalytische Hydrierung des Zeaxanthins aus Physalis hat in Übereinstimmung mit der Hydrierung seines Di-palmitinsäure-esters die Anwesenheit von 11 Doppelbindungen ergeben. Bei der Oxydation mit Chromsäure erhielt Hr. F. L'Orsa 6 Mole Essigsäure und 27.5 Mole Kohlendioxyd.

In der Farbstärke stimmt das Physalien mit dem daraus gewonnenen Zeaxanthin überein. Zum Vergleich dienten 0.0002-molare Lösungen in Chloroform. Diese ließen bei der colorimetrischen Bestimmung in Schichtdicken von 10–60 mm keinen Unterschied erkennen. Die molare Farbstärke des Zeaxanthins wird somit durch die Veresterung mit Palmitinsäure nicht nennenswert geändert. Auch die Absorptionsbanden beider Lösungen waren bei direktem Vergleich in Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff nicht zu unterscheiden.

Grundsätzlich verschieden verhalten sich Physalien und Zeaxanthin bei der Entmischung der Petroläther-Alkohol-Lösung mit Wasser<sup>12)</sup>. Das Zeaxanthin geht dabei wie Xanthophyll und Lutein zum größten Teil in die alkoholische Schicht, während Physalien wie Carotin vom Petroläther zurückgehalten wird. Dieses Verhalten des Physaliens, das schon in der Untersuchung mit W. Wiegand beobachtet wurde und mit Rücksicht auf den Sauerstoffgehalt des Pigments auffallend war, findet nunmehr durch die Ester-Natur eine befriedigende Erklärung. Die esterartige Natur macht auch den im Vergleich zu den anderen Carotinoiden niedrigen Schmelzpunkt des Physalis-Farbstoffes verständlich, ebenso die

<sup>10)</sup> *Helv. chim. Acta* **12**, 790 [1929].

<sup>11)</sup> *Helv. chim. Acta* **13**, 278 [1930], u. zw. S. 273.

<sup>12)</sup> Nach H. C. Sorby, G. Kraus, R. Willstätter.

Konsistenz der Krystalle, die nach R. Kuhn und W. Wiegand derjenigen eines harten Wachses gleicht. Das Physalien ist eben nicht nur äußerlich, sondern auch der chemischen Konstitution nach ein Wachs. Vom wichtigsten Farbwachs, nämlich dem Chlorophyll, unterscheidet es sich durch viel größeres Krystallisationsvermögen. Gemeinsam ist der Aufbau des Alkohol-Restes aus Isopren, der im einen Fall (Phytol) farblos, im anderen (Zeaxanthin) als Chromogen auftritt.

Bei den bisher bekannten Farbstoffen der Formel  $C_{40}H_{56}O_2$  steigt, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, der Schmp. in der Reihe Blatt-Xanthophylle, Lutein, Zeaxanthin. In derselben Reihenfolge nimmt das spezifische Drehungsvermögen ab. Die Löslichkeit in Methanol fällt, während die Fällbarkeit aus Chloroform mit Äther zunimmt. Nach P. Karrer, H. Salomon und H. Wehrli<sup>13)</sup> unterscheidet sich Zeaxanthin von seinen Isomeren dadurch, daß es bei der Krystallisation aus Methylalkohol nicht 1 Mol.  $CH_3.OH$  festhält, wie es R. Willstätter und H. H. Escher<sup>14)</sup> beim Lutein und R. Willstätter und W. Mieg<sup>15)</sup> beim Xanthophyll beobachtet haben.

Es ist uns nun beim Umkrystallisieren von Lutein aus Methanol eine Form begegnet, die durch ihre ockergelbe Farbe und das Fehlen des Metallglanzes auffallend an das Zeaxanthin aus Methanol erinnerte. Diese Modifikation des Luteins gab bei der Analyse nach Zeisel gar kein Methoxyl. Sie enthielt also ebensowenig wie das Zeaxanthin Krystall-Methanol. Der Schmp. des ockergelben Luteins lag bei 192—193° (unkorr.) in genauer Übereinstimmung mit dem Schmp. des metallglänzend violetten Luteins, wie es R. Willstätter und H. H. Escher<sup>16)</sup> genau beschrieben haben, und das auch wir in der Regel erhielten, wobei wir den Gehalt von 1 Mol.  $CH_3.OH$  bei der Analyse nach Zeisel bestätigt fanden. Es wird zu prüfen sein, ob auch Blätter-Xanthophylle unter gewissen Bedingungen ohne Methanol und ohne Metallglanz zu krystallisieren vermögen, und ob umgekehrt Zeaxanthin auch Krystall-Methylalkohol und damit metallischen Glanz anzunehmen vermag. Bisher konnten wir dafür beim Zeaxanthin aus Physalis noch keine Anhaltspunkte gewinnen.

	Blatt-Xanthophylle	Lutein	Zeaxanthin
Formel .....	$C_{40}H_{56}O_2$	$C_{40}H_{56}O_2$	$C_{40}H_{56}O_2$
Doppelbindungen .....	11	11	11
Schmp. (unkorr.) .....	173—187°	193°	202°
$[\alpha]_D^{20}$ in Chloroform .....	+135—192°	+72°	—70°
Krystalle aus Chloroform-Äther .....	nicht fällbar	violett metallgl.	metallgl. violett
Krystalle aus Methanol .....	metallgl. violett mit 1 $CH_3.OH$	metallgl. violett mit 1 $CH_3.OH$	—
	—	ockergelb ohne $CH_3.OH$	ockergelb ohne $CH_3.OH$
Löslichkeit in siedend. Methanol	1 : 700	1 : 1000	1 : 1600
Ameisensäure <sup>17)</sup> , kalt .....	sofort grün	langsam olive	langsam olive
„ warm .....	smaragdgrün, zieml. best.	schmutzig-braun-violett	schmutzig-braun-violett

<sup>13)</sup> Helv. chim. Acta 12, 790 [1929]. <sup>14)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 76, 214 [1911/12].

<sup>15)</sup> A. 355, 1 [1907]. <sup>16)</sup> a. a. O., u. zw. S. 222. <sup>17)</sup> Merck, puriss, cryst.

	Xanthophyll	Lutein	Zeaxanthin
Absorptionsbanden . . . . .	1 mg in 100 ccm	1 mg in 100 ccm	1 mg in 100 ccm
Alkohol absol. . . . .	487—474 <b>480</b>	486—474 <b>480</b>	495—479 <b>485</b>
(Schichtdicke 5 mm) . . . . .	457—445 <b>450</b>	458—445 <b>450</b>	461—446 <b>454</b>
	421	422	426
Chloroform . . . . .	501—477 <b>486</b>	501—478 <b>486</b>	503—481 <b>492</b>
(Schichtdicke 10 mm) . . . . .	462—445 <b>455</b>	463—444 <b>455</b>	467—448 <b>459</b>
	424	424	428
Schwefelkohlenstoff . . . . .	516—497 <b>505</b>	516—496 <b>506</b>	524—507 <b>512</b>
(Schichtdicke 10 mm) . . . . .	483—464 <b>473</b>	484—465 <b>474</b>	493—472 <b>481</b>
	441	441	449

Für die voranstehenden direkten spektroskopischen Vergleiche diente ein aus Brennesseln gewonnenes Xanthophyll vom Schmp. 183°. Die Übereinstimmung mit Lutein ist ebenso genau wie bei R. Willstätter und H. H. Escher, die zwischen Lutein und einem bei 174° schmelzenden Xanthophyll keine Unterschiede der Absorptionsbanden feststellen konnten.

Bemerkenswert ist das Verhalten des Zeaxanthins gegen gewisse Gemische von Lösungsmitteln: 100 mg Farbstoff, die in 5 oder 10 ccm Eisessig suspendiert sind, werden nach Zugabe von 5 ccm Hexan sofort klar gelöst, obwohl Hexan allein Zeaxanthin gar nicht aufnimmt. Ähnliche Beobachtungen wurden mit Gemischen von Methanol und Petroläther, sowie von Äther und Alkohol gemacht.

Die von L. Zechmeister und P. Tuzson<sup>18)</sup> beim Blatt-Xanthophyll beschriebene grüne Farbreaktion mit Ferrichlorid gibt auch das Zeaxanthin. Offenbar sind die beiden Hydroxylgruppen dafür nicht erforderlich, denn diese Farbreaktion wird, wie schon früher W. Wiegand<sup>19)</sup> beobachtet hatte, auch vom Physalien gegeben.

Das Ergebnis unserer analytischen Untersuchung haben wir durch die partielle Synthese des Physaliens aus Zeaxanthin und Palmitinsäurechlorid in Pyridin noch weiter gesichert. Der synthetische Farbstoff war in Schmp., Krystallform und Drehungsvermögen mit dem Naturprodukt übereinstimmend, unterlag aber bei Zutritt von Luft rascher der Autoxydation.

Die Einwirkung von Säurechloriden in Pyridin-Lösung gestattet die Gewinnung einer großen Zahl von Xanthophyll-estern, von denen bisher nur die Ester des Zeaxanthins mit Laurinsäure, Myristinsäure und Stearinsäure näher untersucht wurden. Diese synthetischen Farbwachse krystallisieren alle in Formen, die denen des Physaliens ähnlich sind. Der Schmp. fällt mit zunehmender Größe der Fettsäure-Reste. Der Di-laurinsäure-ester schmilzt bei 104°, der Di-palmitinsäure-ester bei 98°, der Di-stearinsäure-ester bei 95°.

### Beschreibung der Versuche.

#### Zur Isolierung des Physalis-Farbstoffes.

Als Ausgangsmaterial standen zur Verfügung 60000 Früchte von *Physalis Franchetti*, die im letzten Herbst in der Umgebung von Zürich gesammelt worden waren. Zur Verarbeitung gelangten nur die Kelchblätter, nach Auslese von etwa 5% grünen Kelchen. Die Überführung

<sup>18)</sup> B. 62, 2226 [1929], u. zw. S. 2231.

<sup>19)</sup> a. a. O., u. zw. S. 505.

in Trockenpulver geschah entsprechend den Angaben mit W. Wiegand, doch wurde nur grob gemahlen, um die anschließende Extraktion im Perkolator zu erleichtern. Das Mahlgut (12 kg) wurde in Chargen von 1 kg mit je 3.7 kg Benzol über Nacht stehen gelassen. Dann ließen wir ab (2.9 kg tief rotorange gefärbtes Extrakt) und erneuerten das Lösungsmittel noch 2-mal. Den dritten Auszug verwendeten wir wie früher zur Extraktion einer neuen Charge.

Die filtrierten Auszüge wurden unter Kohlendioxyd im Vakuum bei etwa 30° eingeengt, und zwar die ersten Auszüge auf 150–200 ccm, die zweiten, an Farbstoff und Begleitstoffen ärmeren auf 50–60 ccm. Die konzentrierten Lösungen werden noch warm mit der gleichen bis doppelten Menge Aceton versetzt, wobei nach einigen Minuten etwa 2 g eines rostbraunen Niederschlags ausfallen, der sich auf einer großen Nutsche leicht absaugen läßt. Aus der rostbraunen Fällung läßt sich mit siedendem Hexan eine beträchtliche Menge Farbstoff isolieren.

Das Filtrat wird nun weiter mit Aceton versetzt, so daß davon 5 Tle. auf 1 Tl. konzentrierten Benzol-Auszug kommen (11 Aceton pro Charge). Es fallen dann im Laufe mehrerer Stunden 5–6 g Physalien vom Schmp. 92–93° aus. Die Mutterlauge liefert nach Zugabe von 2–3 l 96-proz. Alkohol über Nacht in der Kälte unter CO<sub>2</sub> noch 3–4 g Physalien vom ungefähren Schmp. 89°. Aus den zweiten Benzol-Auszügen erhält man in entsprechender Weise insgesamt 2–3 g Physalien von annähernd gleichem Reinheitsgrad. Die Rohprodukte sind in Hexan klar löslich. Sie lassen sich auf die bereits angegebenen Arten leicht zum Schmp. 97° (unkorr., Berl-Block) umkrystallisieren.

Zur Analyse wurde 3-mal aus Benzol-Methanol umgefällt. 4.605 mg Sbst.: 13.945 mg CO<sub>2</sub>, 4.530 mg H<sub>2</sub>O. — 4.436 mg Sbst.: 13.425 mg CO<sub>2</sub>, 4.400 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>72</sub>H<sub>116</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 82.68, H 11.18. Gef. C 82.59, 82.56, H 11.01, 11.10.

$[\alpha]_D^{20} = (-0.15 \times 100) : (0.48 \times 1) = -30^\circ$  (in Chloroform).

### Katalytische Hydrierung des Physaliens.

Als Lösungsmittel verwendeten wir auf Grund der früheren und neuer Erfahrungen ein Gemisch von 2 Tln. sorgfältig gereinigtem Hexan und 1 Tl. Eisessig (Kahlbaum). Um die Fehler zu vermeiden, die bei Abzug des H<sub>2</sub>-Verbrauchs für den Katalysator allein und Durchspülen des Kolbens mit H<sub>2</sub> nach der Beschickung mit Substrat und Katalysator bedingt werden, wurde eine Vakuum-Apparatur benützt.

Für die folgenden Versuche wandten wir je 100 mg Platinoxid (H<sub>2</sub>-Verbrauch 25.0–27.0 ccm) an, das vor Zugabe des Physaliens reduziert wurde.

Physalien	Lösungs- mittel	Hydrier- Dauer (Min.)	H <sub>2</sub> -Verbr. ccm	p/t	H <sub>2</sub> -Verbr. korr.	H <sub>2</sub> -Verbr. ber.
0.100 g	50 ccm	13	27.0	717/20°	23.2	23.5
0.100 g	50 ccm	8	27.0	717/20°	23.2	23.5
0.100 g	50 ccm	10	27.5	717/20°	23.4	23.5
0.100 g	50 ccm	5	28.0	720/20°	23.9	23.5

In der vorletzten Spalte ist die für den Farbstoff verbrauchte H<sub>2</sub>-Menge nach Umrechnung auf 0° und 760 mm angegeben. Die letzte Spalte gibt den unter Zugrundelegung der Formel C<sub>72</sub>H<sub>116</sub>O<sub>4</sub> für 11 Doppelbindungen errechneten H<sub>2</sub>-Verbrauch an. In jedem Fall wurde nach Zugabe von neuem Platinoxid nur die für dieses allein benötigte H<sub>2</sub>-Menge verbraucht.

Zur Hydrierung größerer Mengen empfiehlt es sich, nicht allen Farbstoff auf einmal, sondern in kleineren Anteilen zuzugeben. Es ließen sich z. B. mit 100 mg Platinoxid 5-mal 100 mg Physalien ohne merkliche Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit in insgesamt etwa 40 Min. verarbeiten. Mit 200 mg Platinoxid dagegen war in einem Versuch, bei dem nur 300 mg Physalien, aber auf einmal, angewandt wurden, dieselbe Hydrierdauer erforderlich.

Bei rasch verlaufender Hydrierung, entsprechend den angeführten Beispielen, beobachteten wir erst bei Aufnahme von über 10.5 Molen Wasserstoff völlige Entfärbung. Bei langsam verlaufender Hydrierung mit gleicher Menge Platin auf mehr Substrat oder mit Platinmohr in Hexan allein verschwand die Farbe schon nach Aufnahme von etwa 8 Molen  $H_2$ . Diese Beobachtungen erinnern an die Befunde von R. Willstätter<sup>20)</sup> bei der katalytischen Hydrierung des Naphthalins und an diejenigen von E. Ott<sup>21)</sup> bei Acetylen-Verbindungen und machen es wahrscheinlich, daß die Überführung von Polyenen in ihre Perhydroverbindungen je nach Art und Menge des Katalysators, sowie weiterer Versuchs-Bedingungen über verschiedenartige Zwischenprodukte führen kann.

Ein durch rasche Hydrierung gewonnenes Präparat von Perhydro-physalien ergab in Chloroform-Lösung  $[\alpha]_D^{20} = (-1.15^\circ \times 100) : (3.47 \times 2) = -16.5^\circ$ .

### Verseifung des Perhydro-physaliens.

0.195 g Perhydro-physalien wurden mit 5.00 ccm  $n/2$ -alkohol. Kalilauge 4 Stdn. auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Dabei gingen die öligen Tropfen der Substanz in Lösung. Die Rücktitration mit  $n/10$ -HCl ergab einen Verbrauch von 3.85 ccm  $n/10$ -Lauge. Berechnet für 2 Mole Säure aus  $C_{72}H_{138}O_4$  waren 3.65 ccm. Die Aufarbeitung der titrierten Lösung ergab 93.7 mg Palmitinsäure (ber. 93.6 mg).

0.339 g Perhydro-physalien, in gleicher Weise verseift, verbrauchten 6.30 ccm  $n/10$ -Lauge (ber. 6.36 ccm) und lieferten 161.2 mg Palmitinsäure (ber. 162.9 mg). In diesem Falle brachten wir auch den bei der Verseifung entstandenen 2-wertigen Alkohol zu Wägung: 190.9 mg statt ber. 190.4 mg für  $C_{46}H_{78}O_2$  aus  $C_{72}H_{138}O_4$ .

Die aus mehreren Verseifungsversuchen gesammelte Palmitinsäure wurde aus Methanol umkrystallisiert. Sie schmolz allein und im Gemisch mit einem Präparat von Prof. A. Grün bei  $62.5^\circ$ .

3.854 mg Stbst.: 10.595 mg  $CO_2$ , 4.345 mg  $H_2O$ .

$C_{16}H_{32}O_2$ . Ber. C 75.00, H 12.51, Äquiv.-Gew. 256.

Gef. „ 74.98, „ 12.62, „ 253.

Die Palmitinsäure wurde überdies noch durch ihr Tribrom-anilid (Schmp.  $124^\circ$ ) charakterisiert.

Zwei Präparate von Perhydro-zeaxanthin, die durch Verseifen von Perhydro-physalien gewonnen waren, zeigten in Chloroform-Lösung:

$[\alpha]_D^{20} = (-0.97^\circ \times 100) : (1.91 \times 2) = -25.5^\circ$ ,

$[\alpha]_D^{20} = (-0.70^\circ \times 100) : (1.71 \times 2) = -20.5^\circ$ .

<sup>20)</sup> R. Willstätter u. F. Seitz, B. **56**, 1388 [1923].

<sup>21)</sup> E. Ott u. R. Schröter, B. **60**, 624 [1927].

# Bestimmung der Essigsäure nach Oxydation mit Kalium-permanganat.

Die Methode von R. Kuhn, A. Winterstein und L. Karlovitz<sup>22)</sup> wurde nach vorangehender Ozonisierung des Physaliens in Tetrachlorkohlensstoff angewandt und lieferte folgende Werte:

0.1526 g Physalien ergaben Essigsäure entspr. 8.50 ccm  $n_{10}$ -Natronlauge. Beim Eindunsten der titrierten Lösung schied sich Natriumacetat in gut krystallisierter Form aus (gef. 78 mg, ber. 70 mg  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ). — 0.1521 g Physalien gaben 8.20 ccm  $n_{10}$ -Essigsäure. — 0.7490 g Physalien gaben 42.9 ccm  $n_{10}$ -Essigsäure.

$\text{C}_{72}\text{H}_{116}\text{O}_4$ . Gef. 5.96, 5.62, 5.97 Mole  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

## Zeaxanthin aus Physalis.

3.00 g Physalien wurden in 500 ccm Äther gelöst, mit 60 ccm 10-proz. methylalkohol. Kalilauge versetzt und unter öfterem Umschütteln 4 Stdn. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Wir ließen dann 50 ccm Wasser zufließen und trennten die alkohol. Schicht, die neben der Palmitinsäure etwa  $\frac{1}{10}$  des Farbstoffs enthielt, ab. Diese verdünnten wir mit 100 ccm Wasser, stumpten mit verd. Schwefelsäure ab und schüttelten 2-mal mit je 100 ccm Äther aus, wobei nahezu aller Farbstoff in den Äther ging. Die beiden Äther-Auszüge vereinigten wir mit der Hauptmenge der Äther-Lösung und wuschen sorgfältig, anfangs ohne zu schütteln, mit Wasser aus. Sobald die Waschwässer beim Ansäuern keine Palmitinsäure mehr ausfallen ließen, wurde noch mit ganz verdünnter Essigsäure und schließlich mit reinem Wasser gewaschen. Beim fortschreitenden Waschen der Äther-Schicht beginnt der Farbstoff sich in glänzenden, violetten Krystallen auszuscheiden. Um ein vorzeitiges Ausfallen zu verhindern, setzten wir gegen Ende dem Äther noch etwas Alkohol zu. Ist aller Alkohol ausgewaschen, so krystallisieren 0.30 g Zeaxanthin vom Schmp.  $200^\circ$  aus. Die angewärmte ätherische Mutterlauge trockneten wir kurz über Natriumsulfat. Beim Stehen über Nacht hatten sich weitere 0.25 g Zeaxanthin (Schmp.  $200^\circ$ ) ausgeschieden. Die ätherische Lösung engten wir dann auf etwa 50 ccm ein, wobei eine Fraktion (0.20 g vom Schmp.  $194^\circ$ ) ausfiel, während die Mutterlauge nach Behandlung mit Petroläther noch 0.35 g vom Schmp.  $189^\circ$  lieferte. Durch 1-maliges Umkrystallisieren aus möglichst wenig Chloroform und absol. Äther stieg der Schmp., auch derjenige der letzten Fraktionen, auf  $202^\circ$  (unkorr.). Ausbeute 70% d. Th., die vermutlich noch zu steigern sein wird.

$$[\alpha]_D^{20} = (-0.4^\circ \times 100) : (0.60 \times 1) = -70^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

## Katalytische Hydrierung des Zeaxanthins.

Als Katalysator wurden je 100 mg Platinoxid verwendet, das vor Zugabe des Farbstoffs in 10 ccm Eisessig (Kahlbaum) reduziert wurde. Das Zeaxanthin war jeweils in 5 ccm Eisessig + 5 ccm Hexan gelöst.

Farbstoff	Hydrier.- Dauer	H <sub>2</sub> -Ver- brauch	mm p/t °	H <sub>2</sub> -Ver- brauch, korr.	H <sub>2</sub> -Ver- brauch, ber.
100 mg Zeaxanthin . . . . .	13 Min.	56.0 ccm	703/20	47.5	43.6
100 mg Zeaxanthin . . . . .	14 „	50.5 „	703/20	42.9	43.6
100 mg Zeaxanthin . . . . .	12 „	54.0 „	703/20	45.8	43.6
100 mg Zeaxanthin . . . . .	16 „	52.5 „	703/20	44.5	43.6

<sup>22)</sup> Helv. chim. Acta 12, 64 [1929].



In der vorletzten Spalte ist der auf 0° und 760 mm umgerechnete Wasserstoff-Verbrauch angegeben. Die letzte Spalte enthält die für 11 Doppelbindungen berechnete H<sub>2</sub>-Menge unter Annahme der Formel C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub>.

Nach Aufnahme von 8–9 Molen H<sub>2</sub> tingierten die Lösungen nur noch schwach. Vollständige Entfärbung war erst nach Verbrauch von über 10.8 Molen H<sub>2</sub> zu beobachten.

Zur Analyse wurde in Petroläther gelöst und mit absol. Alkohol gefällt.

3.370 mg Sbst.: 10.04 mg CO<sub>2</sub>, 3.93 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>44</sub>H<sub>76</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 81.27, H 13.31. Gef. C 81.25, H 13.05.

Das spezif. Drehungsvermögen des Perhydro-zeaxanthins, C<sub>72</sub>H<sub>136</sub>O<sub>4</sub>, das wir als farblose, teilweise krystallisierende Masse beim Abdunsten des Lösungsmittels erhielten, schwankte etwas mit den Darstellungs-Bedingungen. Es stimmte jedoch nahe mit dem Drehungsvermögen der durch Verseifen von Perhydro-physalien gewonnenen Präparate von Perhydro-zeaxanthin überein.

$[\alpha]_D^{20} = (-1.25^\circ \times 100) : (3.28 \times 2) = -19.0^\circ$  (in CHCl<sub>3</sub>),

$[\alpha]_D^{20} = (-0.75^\circ \times 100) : (1.53 \times 2) = -24.5^\circ$  (in CHCl<sub>3</sub>).

### Synthese des Physaliens.

250 mg Zeaxanthin wurden in 15 ccm Pyridin für Zerewitinoff-Bestimmungen mit 2 g Palmitinsäurechlorid tropfenweise versetzt, wobei unter Ausscheidung des Säurechlorid-Pyridin-Adduktes die Temperatur auf etwa 50° anstieg. Wir verdünnten mit 10 ccm alkohol-freiem Chloroform, erwärmten noch einige Zeit auf 50° und ließen die klare Lösung 2 Stdn. stehen. Nach dem Waschen mit Wasser, wodurch sich die Hauptmenge des Pyridins entfernen ließ, verdünnten wir die Chloroform-Schicht mit 50 ccm Äther und schüttelten mit verd. Sodalösung, verd. Essigsäure und Wasser aus. Die Äther-Chloroform-Lösung engten wir nach dem Trocknen über Natriumsulfat stark ein, nahmen in niedrigsiedendem Petroläther auf und fällten mit absol. Äthylalkohol. Dabei schied sich das Physalien (300 mg) in den für das Naturprodukt charakteristischen, feinen, geschwungenen Nadelchen aus. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem natürlichen Palmitinsäure-ester gab keine Depression. Wie Kristallform und Schmelzpunkt, so stimmten auch die Löslichkeits-Eigenschaften und das Absorptionsspektrum des natürlichen und synthetischen Präparates genau überein.

Einen erheblichen Unterschied beobachteten wir jedoch hinsichtlich der Geschwindigkeit der Autoxydation, welcher das synthetische Farbwachs viel schneller unterlag. Dies zeigen die folgenden Elementaranalysen, die 2, 4 und 6 Stdn. nach dem Umkrystallisieren ausgeführt wurden.

4.519 mg Sbst.: 12.87 mg CO<sub>2</sub>, 3.925 mg H<sub>2</sub>O. — 3.854 mg Sbst.: 10.74 mg CO<sub>2</sub>, 3.41 mg H<sub>2</sub>O. — 3.643 mg Sbst.: 9.69 mg CO<sub>2</sub>, 3.06 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>72</sub>H<sub>116</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 82.68, H 11.18.

Gef. „ 77.71, 76.00, 72.50, „ 9.72, 9.90, 9.64.

Es handelt sich offenbar um Spuren von Katalysatoren, die dem synthetischen Präparat von der Darstellung her anhaften.

Der bei 104° schmelzende synthetische Di-laurinsäure-ester des Zeaxanthins war weniger autoxydabel und ergab bei der Analyse:

3.749 mg Sbst.: 11.22 mg CO<sub>2</sub>, 3.57 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>44</sub>H<sub>100</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 82.33, H 10.81. Gef. C 81.64, H 10.68.

Hrn. Prof. E. Winterstein sprechen wir für die Förderung unserer Versuche den besten Dank aus.