

33. L. Zechmeister und P. Tuzson: Zur Kenntnis der tierischen Fettfarbstoffe.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Pécs, Ungarn.]

(Eingegangen am 21. Dezember 1933.)

Das präparative Studium von Lipochromen, die in Fett-Ablagerungen höherer Tiere vorkommen, ist noch wenig fortgeschritten; es sei daher nachstehend an einem ersten Beispiel gezeigt, wie die Isolierung eines analysenreinen Carotinoides in ähnlichen Fällen gelingt. Bekanntlich ist der Pigment-Gehalt des in den Schlachthöfen verarbeiteten Materials, was das Fettgewebe betrifft, sehr stark schwankend. Die größten Mengen von Talg, Speck usw. sind (fast) farblos, während in anderen Fällen, namentlich bei älteren Tieren, eine augenfällige Färbung beobachtet wird. Aber auch dann ist die Konzentration des Lipochroms meist recht niedrig.

Für den unten beschriebenen Versuch standen uns 0.9 kg Ausgangsmaterial zur Verfügung, nämlich eine Fettprobe, die aus der Nieren-Gegend einer im November geschlachteten, alten Kuh stammte. Den Farbstoff-Gehalt schätzten wir auf rund 10 mg, also auf etwas über 0.001 %. Der durch die Hackmaschine geschickte Talg wurde in 2 l 10-proz. äthylalkohol. Kali eingelegt (Sprit 95-proz.) und ging bei 40°, innerhalb 30 Min. bis auf belanglose Reste in Lösung. Das bei dem Abkühlen erhaltene Seifen-Gel wurde nach 1-tägigem Stehen geschmolzen und mit 2 l Äther vermengt. Setzt man nun vorsichtig viel Wasser hinzu, so wird die ausgeschiedene Seife aufgenommen und das Pigment in die Oberschicht getrieben, welche nur blaßgelb erscheint. Sie wird abgehoben, gewaschen und zur Vervollständigung der Hydrolyse mit konz. methylalkohol. Kali unterschichtet (N-Atmosphäre), sodann am nächsten Tage abgetrennt, völlig ausgewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und verdampft. Eine Probe zeigte in Schwefelkohlenstoff optische Schwerpunkte bei 513.5 und 482 μ .

Bei dem Schütteln des in Petroläther gelösten Rückstandes mit 90-proz. Methanol wurde keine Spur Farbstoff an den Holzgeist abgegeben. Das Fehlen von Xanthophyllen¹⁾ ergab sich auch bei der chromatographischen Adsorptions-Analyse²⁾ des in CS₂ übergeführten Materials: an der CaCO₃-Säule, die aus je 1 Tl. Calc. carbon. pur. Merck und Calc. carb. laevis. bestand, blieb kein Pigment hängen.

Die durch das Adsorptionsrohr gesickerte und weitgehend eingeeengte Lösung gab mit absol. Alkohol einen voluminösen, farblosen Niederschlag, den wir sofort entfernten. Aus dem Filtrat krystallisierten im Eisschrank, über Nacht rote, glitzernde Rhomboeder, mit viel Farblosem vermengt. Von den Begleitsubstanzen ließ sich das abgenutzte Gemisch durch Auskochen mit Äthyl-, dann mit Methylalkohol befreien, wobei so gut wie kein Farbstoff verloren ging und das mikroskopische Bild einheitlich wurde. Ausbeute nach dem Umkrystallisieren aus Benzol + Methanol: 2 mg. Schmp. 182° (Berl-Block, kurzes Thermometer), Absorptionsmaxima: 517

¹⁾ Auch das von R. Kuhn und Ch. Grundmann jüngst entdeckte Kryptoxanthin, C₄₀H₅₆O, könnte nach dem ganzen Adsorptionsverhalten höchstens in Spuren anwesend sein; vergl. B. 66, 1746 [1933].

²⁾ Zusammenfassendes Referat über diese, von M. Tswett stammende Methode: A. Winterstein, in G. Kleins Handb. d. Pflanzen-Analyse, Bd. IV, S. 1403 [1933].

und 484.5 $\mu\mu$ (Schwefelkohlenstoff, Gitter-Spektroskop, Kupferoxyd-Ammoniak-Filter).

1.351 mg Sbst. (unter 0.1 mm Druck getrocknet): 4.437 mg CO_2 , 1.315 mg H_2O .
 $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$. Ber. C 89.48, H 10.52. Gef. C 89.57, H 10.89.

Die Mutterlauge hinterließ einen tiefroten, salben-artigen Rückstand, dessen Benzin-Lösung in einer $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Säule³⁾ chromatographiert wurde. Von belanglosen Nebenzonen, z. B. von einem zwirndünnen, rötlichen Strich abgesehen, bildete die Hauptmenge einen Farbring, der nach der Elution mit methanol-haltigem Äther und Überführung in CS_2 , optische Schwerpunkte bei 518 und 483 $\mu\mu$ zeigte und weitere 0.5 mg krystallisierten Farbstoff abschied, dessen Eigenschaften mit denen des obigen Präparates übereinstimmten.

Das Lipochrom des verarbeiteten Kuh-Fettes besteht also im wesentlichen aus Carotin, und zwar weist das Spektrum auf ein Gemisch des α - und β -Isomeren hin. Merkwürdigerweise konnte also der Xanthophyll-Anteil des Futters das erwähnte Fettgewebe nicht erreichen, in welchem nur das als Provitamin wirksame Polyen deponiert wurde. Es bleibt zu untersuchen, inwiefern ähnliche Rohmaterialien ihren Pigment-Gehalt unter dem Einfluß von verschiedenen Faktoren qualitativ und quantitativ zu variieren vermögen.

Zum Schlusse danken wir dem van't Hoff-Fonds der Amsterdamer Akademie der Wissenschaften für die gewährte Unterstützung und ferner Hrn. Dr. G. Tóth für die Ausführung der Mikro-analyse.

34. Heinz Ohle: Zur Kenntnis der Glucosonsäure (2-Keto-gluconsäure) (III. Mitteil.¹⁾); mit einem Beitrag zur Konstitution der o-Phenylen-diamin-Verbindungen der Zucker).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 22. Dezember 1933.)

Die früheren Untersuchungen über den oxydativen Abbau von geschützten Fructose-Derivaten²⁾ hatten ergeben, daß die dabei stattfindende interessante Umlagerung in Derivate des Furtonsäure-Typus immer stattfindet, wenn in Nachbarstellung zur maskierten CO-Gruppe der Fructose ein negativer, zur Ionen-Bildung befähigter Substituent eingeführt ist, und daß speziell die Wirkung der Ionen-Gruppe COO' im Prinzip dieselbe ist wie die der Gruppe $\text{CH}_2.\text{O}.\text{PO}_3''$. Es lag nun die Frage nahe, ob auch bei den ungeschützten Abkömmlingen der Fructose ähnliche Parallelen vorhanden sind, insbesondere ob die Glucosonsäure als ein Modell für die bisher nur auf biochemischem Wege sehr schwer zugängliche Fructose-1-phosphorsäure betrachtet werden kann.

Unter diesem Gesichtspunkt war es reizvoll, der Frage nachzugehen, unter welchen Umständen eine Aufspaltung der C_6 -Kette der Glucosonsäure zu Verbindungen der C_3 -Reihe zu verwirklichen ist. Einen beachtlichen Beitrag zu diesem Problem brachte die Untersuchung eines

³⁾ P. Karrer u. O. Walker, *Helv. chim. Acta* **16**, 641 [1933].

¹⁾ Die früheren Mitteilungen sind erschienen: B. **60**, 1159 [1927], **63**, 843 [1930]; vergl. a. B. **58**, 2577 [1925].

²⁾ vergl. B. **62**, 1651 [1929], **63**, 2912 [1930], **64**, 1759, 2804 [1931].