

32. Vom Kryptoxanthin sich ableitende Epoxyde und furanoide Oxyde

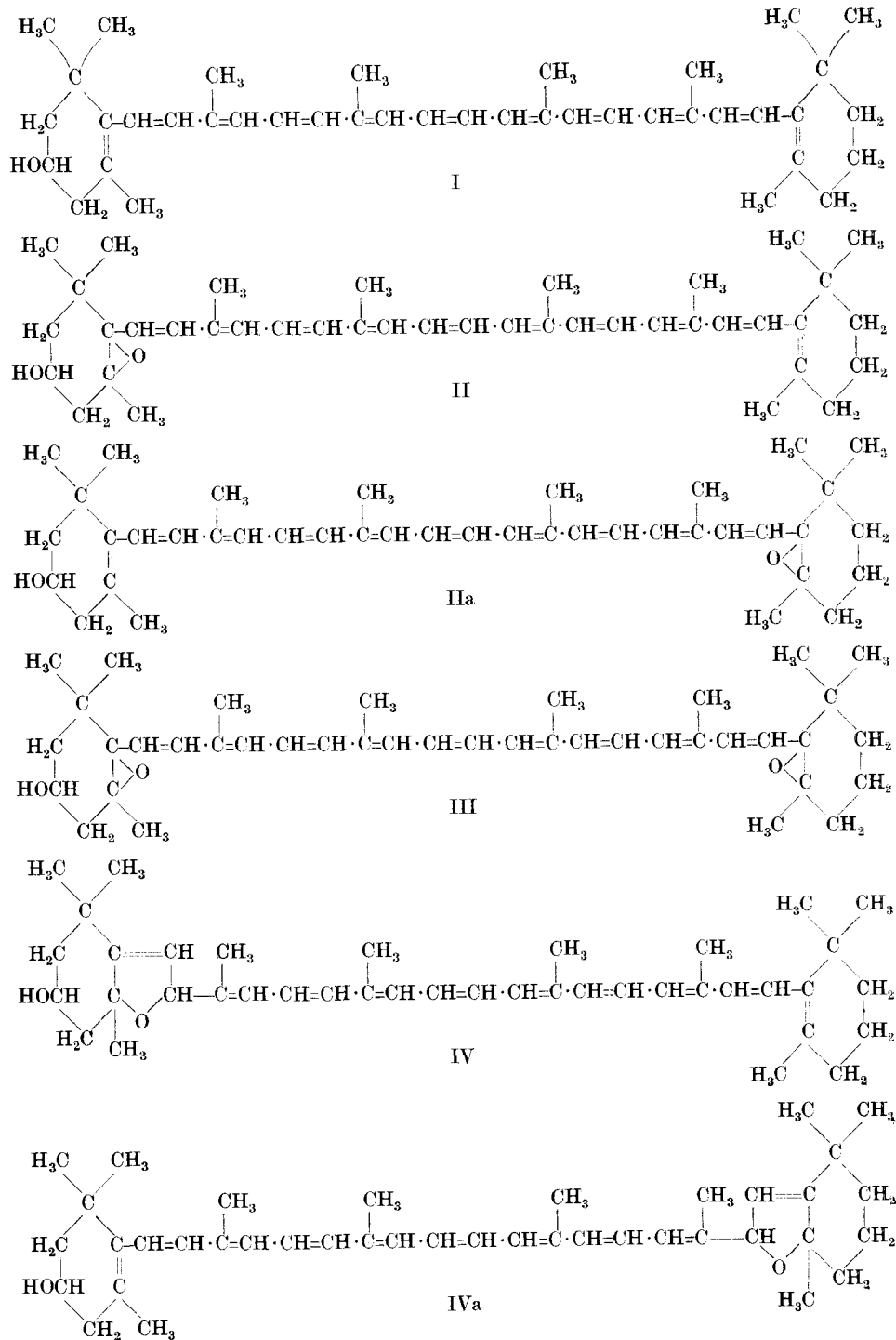
von P. Karrer und E. Jucker.

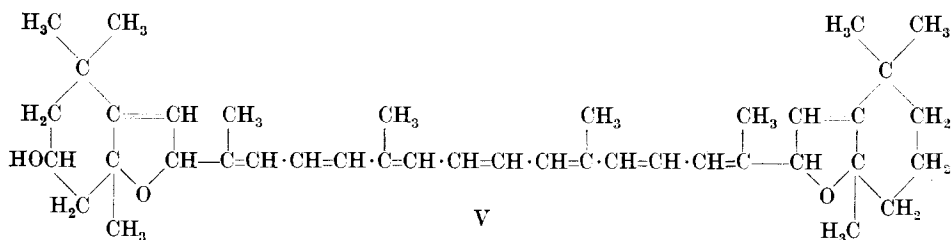
(23. XII. 45.)

Da Kryptoxanthin (I) wie β -Carotin und Zeaxanthin zwei β -Jononringe enthält, musste es möglich sein, auch aus diesem Carotinoidfarbstoff ein Mono-epoxyd (II oder IIa) und ein Di-epoxyd (III) darzustellen¹). Dies ist uns ohne Schwierigkeit gelungen. Beide Epoxyde verhalten sich gegenüber wenig Chlorwasserstoff enthaltendem Chloroform wie die früher beschriebenen. Kryptoxanthin-mono-epoxyd wird durch dieses Reagens teils in das furanoide Oxyd (IV oder IVa) umgelagert, dem wir den Namen Kryptoflavin geben, teils bildet sich dabei Kryptoxanthin (I) zurück. Aus Krypto-xanthin-di-epoxyd entsteht unter der Wirkung von Chloroform-Chlorwasserstoff durch Umlagerung beider Sauerstoff-haltiger Ringe etwas Kryptochrom (V), durch einseitige Umlagerung und gleichzeitige Eliminierung des zweiten Oxidosauerstoffatoms Kryptoflavin (IV oder IVa) und schliesslich durch Abspaltung beider Sauerstoffatome etwas Kryptoxanthin. Die geringe, zur Verfügung stehende Menge von Kryptoxanthin-di-epoxyd – Kryptoxanthin gehört zu den in grösserer Menge schwer zugänglichen Carotinoidfarbstoffen – verunmöglichte vorläufig die Isolierung des Kryptochroms (V) in kristallisierter Form; wir können diese Verbindung daher vorerst nur durch ihr Spektrum und die Farbreaktionen charakterisieren. Dagegen sind Kryptoxanthin-mono-epoxyd (II oder IIa), Kryptoxanthin-di-epoxyd (III) und Kryptoflavin (IV oder IVa) in analysenreinem, schön kristallisiertem Zustand erhalten worden.

Was die Konstitution des Kryptoxanthin-mono-epoxyds und Kryptoflavins anbetrifft, so kommen für diese beiden Verbindungen je zwei isomere Formeln, II oder IIa bzw. IV oder IVa, in Frage. Zwischen diesen können wir noch nicht entscheiden. Der Konstitutionsbeweis wird sich durch die Prüfung des Kryptoflavins auf Vitamin A-Wirkung erbringen lassen, indem die Verbindung IV Vitamin A-Wirkung besitzen muss, IVa dagegen nicht. Es besteht noch die Möglichkeit, dass unser Präparat von Kryptoxanthin-mono-epoxyd eine Mischung von II und IIa ist und das Präparat von Kryptoflavin ein Gemisch aus IV und IVa. Anhaltspunkte für eine Uneinheitlichkeit der Verbindungen haben wir bisher allerdings nicht gefunden, insbesondere hat sich eine solche bei der Chromatographie der Präparate nicht zu erkennen gegeben.

¹) Vgl. Helv. **28**, 300, 427, 471, 474, 717, 1143, 1146, 1156 (1945).





Wie andere Carotinoid-mono-epoxyde und ihre mono-furanoiden Umlagerungsverbindungen färben Kryptoxanthin-mono-epoxyd und Kryptoflavin wässrige konz. Salzsäure, mit der man die ätherische Lösung der Farbstoffe schüttelt, schwach blau; die Farbe ist nicht sehr beständig. Kryptoxanthin-di-epoxyd und Kryptochrom geben dagegen unter denselben Bedingungen tiefblaue Salzsäurelösungen, und diese Färbung bleibt tagelang bestehen. Die beiden Pigmente schliessen sich damit anderen Di-epoxyden (z. B. Violaxanthin, β -Carotin-di-epoxyd usw.) und ihren Umlagerungsprodukten (Auroxanthin, Aurochrom usw.) an.

Die Absorptionsspektren der vom Kryptoxanthin abgeleiteten neuen Oxyde entsprechen jenen der analogen Derivate des β -Carotins und Zeaxanthins, mit denen sie in den chromophoren Systemen übereinstimmen.

	Smp.	Absorpt. Max. in CS ₂
Kryptoxanthin-mono-epoxyd . .	154°	512 479 m μ
β -Carotin-mono-epoxyd	160°	511 479 m μ
Zeaxanthin-mono-epoxyd (Antheraxanthin)	205°	510 478 m μ
Kryptoflavin	171°	490 459 m μ
Mutatochrom	164°	489 459 m μ
Mutatoxanthin	177°	488 459 m μ
Kryptoxanthin-di-epoxyd	194°	503 473 m μ
β -Carotin-di-epoxyd	184°	502 470 m μ
Zeaxanthin-di-epoxyd (Violaxanthin)	200°	500 469 m μ
Kryptochrom	?	456 424 m μ
Aurochrom	185°	457 426 m μ
Auroxanthin	203°	454 423 m μ

Experimenteller Teil.

Oxydation des Kryptoxanthins.

0,920 g Kryptoxanthin wurden in 100 cm³ absolutem Pyridin gelöst und mit 10 g frisch destilliertem Essigsäure-anhydrid versetzt. Dieses Gemisch erwärmte man 1 Stunde auf 60–70°, liess es erkalten und zog den Farbstoff mit Äther aus. Diese ätherische Lösung von Kryptoxanthin-acetat wurde, nach wiederholtem Waschen mit Wasser,

über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und mit einer -15° kalten ätherischen Lösung von Phtalmonopersäure versetzt, die, auf 1 Mol Kryptoxanthin berechnet, 2,1 Atome aktiven Sauerstoff enthielt. Nach Verlauf von 20 Stunden schüttelte man die Phtalsäure wiederholt mit verdünnter Natronlauge aus, trocknete kurz über Natriumsulfat und destillierte das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der dunkelrote, harzige Rückstand wurde in wenig Petroläther aufgenommen und zwecks Verseifung der Acetate mit 50 cm³ einer 10-proz. methanolischen Kalilauge versetzt. Dieses Gemisch liess man kurz bei Raumtemperatur stehen, erwärmte es noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf 50° und zog hierauf mit Äther aus. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verblieben ca. 200 mg eines kristallinen, aber nicht einheitlichen Farbstoffes, der in Benzol gelöst und an Calciumhydroxyd chromatographiert wurde. (Entwicklungsflüssigkeit Benzol.) Wir erhielten dabei folgende Schichten:

1. (oberste) Zone	2 cm gelb-orange	Absorpt. Max. in CS ₂	507	478 m μ
2.	„ 3 cm gelb-orange	„ „ „ „	504	472 m μ
3.	„ 10 cm orange-rot	„ „ „ „	512	479 m μ

Die oberste Zone lieferte eine geringe Menge eines harzigen Farbstoffes mit sehr unscharfen Absorptionsbanden. Es handelt sich wahrscheinlich um ein Gemisch von Kryptoxanthin-di-epoxyd mit höheren Oxydationsprodukten.

Die zweite Schicht ergab 12 mg Kryptoxanthin-di-epoxyd und die unterste Zone lieferte nach üblicher Aufarbeitung 90 mg rohes Kryptoxanthin-mono-epoxyd.

Kryptoxanthin-mono-epoxyd.

Der rohe Farbstoff der dritten Zone (90 mg) wurde 3 mal aus Benzol-Petroläther umkristallisiert. Die Verbindung, 55 mg, schmolz bei 154° (unkorr. in Vakuum).

Absorptionsmaxima in CS ₂	512	479 m μ
„ Benzol	494	461 m μ
„ Chloroform	488	456 m μ
„ Äthanol	481	449 m μ

Beim Schütteln der ätherischen Lösung des Farbstoffes mit konz. wässriger Salzsäure nimmt diese eine blaue, nicht sehr beständige Färbung an.

C ₄₀ H ₅₆ O ₂	Ber. C 84,43	H 9,95%
Gef. „	84,24	„ 10,59%

Kryptoxanthin-di-epoxyd.

Nach zweimaliger Krystallisation aus Benzol-Petroläther erhielt man aus der zweiten Schicht 10 mg Kryptoxanthin-di-epoxyd vom Schmelzpunkt 194° (unkorr. im Vakuum).

Absorptionsmaxima in CS ₂	503	473 m μ
„ Benzol	486	455 m μ
„ Chloroform	482	453 m μ
„ Äthanol	473	442 m μ

Schüttelt man die ätherische Lösung des Kryptoxanthin-di-epoxyds mit konz. wässriger Salzsäure, so nimmt diese eine dunkelblaue Färbung an, welche mehrere Tage bestehen bleibt.

C ₄₀ H ₅₆ O ₃	Ber. C 82,14	H 9,65%
Gef. „	82,20	„ 10,04%

Umwandlung des Kryptoxanthin-mono-epoxyds in Kryptoflavin.

Die Umwandlung wurde auf die übliche Weise mit chlorwasserstoffhaltigem Chloroform ausgeführt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels haben wir den Rückstand aus Benzol an Calciumhydroxyd chromatographiert:

1. (oberste) Zone	5 cm gelb-orange	Absorpt. Max. in CS ₂	490	459 m μ
2.	„ 3 cm orange-rot	„ „ „ „	519	488 m μ

Die oberste Zone ergab nach üblicher Aufarbeitung und Krystallisation aus Benzol-Petroläther 15 mg des furanoiden Oxydes. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittelgemisch betrug die Ausbeute 12 mg. Die Verbindung krystallisierte in prachtvollen Blättchen mit starkem Oberflächenglanz. Smp. 171° (unkorr. im Vakuum).

Absorptionsmaxima in CS ₂	490	459 mμ
„ „ Benzol.	470	439 mμ
„ „ Chloroform	468	438 mμ
„ „ Äthanol	460	430 mμ

Gegenüber konz. wässriger Salzsäure zeigt der Farbstoff dasselbe Verhalten wie Kryptoxanthin-mono-epoxyd.

C ₄₀ H ₅₆ O ₂	Ber. C	84,43	H	9,95%
	Gef. „	83,93	„	10,16%

Die 2. Zone ergab nach üblicher Aufarbeitung eine geringe Menge Kryptoxanthin.

Umwandlung des Kryptoxanthin-di-epoxyds in Kryptochrom:

Die Mutterlaugen der Krystallisation des Farbstoffes wurden auf die übliche Weise mit chlorwasserstoffhaltigem Chloroform umgelagert und der Farbstoff aus Benzol an Calciumhydroxyd chromatographiert:

1. (oberste) Zone	2	cm gelb	Absorpt. Max. in CS ₂	456	424 mμ
2.	„	1,5 cm gelb-orange	„ „ „ „	489	456 mμ
3.	„	2 cm gelb-orange	„ „ „ „	489	456 mμ
4.	„	2 cm gelb-orange	„ „ „ „	489	456 mμ
5.	„	3 cm orange-rot	„ „ „ „	519	488 mμ

Aus den in Schwefelkohlenstoff bestimmten Absorptionsmaxima der einzelnen Farbstoffzonen geht hervor, dass Schicht 1 das bi-furanoide Kryptochrom enthält, die Schichten 2—4 aus dem mono-furanoid gebauten Kryptoflavin bestehen, während sich in Schicht 5 das durch Eliminierung beider Oxido-sauerstoff-atome aus dem Kryptoxanthin-di-epoxyd zurückgebildete Kryptoxanthin vorfindet. Die geringen Substanzmengen reichten leider nicht aus, die einzelnen Farbstoffe zu krystallisieren und zur Analyse zu bringen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

33. Einwirkung von Alkylmagnesiumsalzen auf Carotinoid-epoxyde

von P. Karrer, E. Jucker und K. Steinlin.

(23. XII. 45.)

Die Epoxyde von Carotinoiden, die wir in letzter Zeit untersuchten¹⁾, zeigten in verschiedener Beziehung ein eigenartiges und unerwartetes Verhalten. Wir haben daher mit ihnen weitere Umsetzungen auszuführen versucht. Von diesen sollen hier diejenigen Erwähnung finden, die in der Einwirkung von Alkylmagnesiumsalzen auf solche Epoxyde beruhen.

¹⁾ P. Karrer, E. Jucker, *Helv.* **28**, 300, 427, 471, 1143 (1945); P. Karrer, J. Rutschmann, *Helv.* **27**, 1684 (1944); P. Karrer, *Helv.* **28**, 474 (1945); P. Karrer, E. Jucker, J. Rutschmann, R. Steinlin, *Helv.* **28**, 1146 (1945); P. Karrer, E. Jucker, J. Rutschmann, *Helv.* **28**, 1156 (1945).