

28. Umwandlung von α -Carotin in β -Carotin und von Xanthophyll in Zeaxanthin

von P. Karrer und E. Jucker.

(5. XII. 46.)

Durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von reinem α -Carotin mit Natriumäthylat ist es möglich, jenes teilweise in β -Carotin umzulagern. In gleicher Weise geht Xanthophyll beim Erhitzen mit Natriumalkoholat teilweise in Zeaxanthin über. Es gelingt somit, unter den genannten Bedingungen die isolierten Doppelbindungen des α -Carotins und Xanthophylls in die Konjugation mit den anderen Doppelbindungen der Molekel zu drängen. Dagegen ist es uns nicht gelungen, aus β -Carotin α -Carotin oder aus Zeaxanthin Xanthophyll zu erhalten. Die Abdrängung einer konjugierten Doppelbindung in Carotinoiden aus der Konjugation heraus scheint mittels Alkoholat nicht möglich zu sein. In dieser Hinsicht besteht ein Unterschied gegenüber den beiden Jononen, für welche H. Köster¹⁾ zeigen konnte, dass sie sich durch Erhitzen mit Alkoholatlösungen bis zu einem bestimmten Gleichgewicht gegenseitig umlagern.

Beim Erhitzen des α -Carotins und Xanthophylls mit alkoholischer Alkoholatlösung im geschlossenen Glasrohr werden erhebliche Teile der beiden Farbstoffe unter Harzbildung zersetzt, so dass die Ausbeuten an den Isomerisierungsprodukten (β -Carotin, Zeaxanthin) bescheiden sind.

Experimenteller Teil.

a) Umlagerung des α -Carotins.

Ca. 30 mg reinstes α -Carotin (um die letzten Reste von β -Carotin zu entfernen, hat man α -Carotin bis zur völligen Einheitlichkeit wiederholt aus petrolätherischer Lösung an Calciumhydroxyd chromatographiert) wurden in 10 cm³ Benzol gelöst und mit einer Lösung von 0,7 g Natrium in 11 cm³ absolutem Äthanol versetzt. Dieses Gemisch schmolz man in einem Bombenrohr im Vakuum ein und erhitze es während ca. 10 Stunden auf 100–110°. Nach Verlauf dieser Zeit hatte die Farbintensität der Lösung stark abgenommen. Das Reaktionsgemisch wurde mit 20 cm³ peroxydfreiem Äther versetzt und mit Wasser bis zur Alkalifreiheit gewaschen, sodann die gelborange Lösung über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der harzige Rückstand aus Petroläther an Calciumhydroxyd chromatographiert. Es bildeten sich folgende Schichten aus:

1. oberste Zone 0,3 cm, braun-orange, Abs. Max. in CS ₂	—	—
2. Zone 7 cm, orange,	Abs. Max. in CS ₂	518 483 m μ
3. Zone 10 cm, gelb,	Abs. Max. in CS ₂	508 477 m μ

¹⁾ B. 77, 553 (1945).

Während die oberste Schicht nur Oxydationsprodukte enthielt, konnte aus der 2. Zone eine geringe Menge β -Carotin erhalten werden. Im evakuierten Röhrchen schmolz die Verbindung bei 181° (unkorr.).

Absorptionsmaxima in:

CS ₂	520	485 m μ
Benzol	496	464 m μ
Chloroform	497	465 m μ

Die dritte Zone ergab nach üblicher Aufarbeitung krystallisiertes α -Carotin, welches sich durch analoge Behandlung mit Natriumalkoholat erneut zum Teil in β -Carotin umwandeln liess.

b) Umlagerung des Xanthophylls:

30 mg reinstes Xanthophyll (Smp. 190°, chromatographisch homogen) löste man in 15 cm³ Benzol und gab dazu eine Lösung von 0,7 g Natrium in 12 cm³ absolutem Äthanol. Dieses Gemisch wurde während ca. 30 Stunden im evakuierten Bombenrohr auf 100—110° erwärmt, nach Verlauf dieser Zeit in gleicher Weise, wie sie im vorangehenden Beispiel beschrieben ist, aufgearbeitet und der Farbstoff aus benzolischer Lösung an Zinkcarbonat adsorbiert. Nach Entwickeln mit dem gleichen Lösungsmittel zeigte das Chromatogramm folgendes Bild:

1. oberste Zone 3 cm, orange-rot,	Abs. Max. in CS ₂	—	—
2. Zone 5 cm, dunkel-orange,	Abs. Max. in CS ₂	517	485 m μ
3. Zone 3 cm, orange,	Abs. Max. in CS ₂	508	m μ (unscharf)

Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man aus der 2. Schicht einige Milligramme krystallisiertes, reines Zeaxanthin. Der Farbstoff zeigte folgende Eigenschaften: Smp. 206° (unkorr.) Absorptionsmaxima in:

CS ₂	518	484 m μ
Chloroform	496	465 m μ
Äthanol	484	454 m μ

Bei der Verteilung zwischen Methanol und Petroläther geht das Pigment vollständig in die untere Schicht.

Die 3. Zone des Chromatogramms scheint unverändertes Xanthophyll neben beträchtlichen Mengen verharzter Produkte enthalten zu haben.

c) Versuch zur Umlagerung des Zeaxanthins.

Um die Frage abzuklären, ob konjugierte Doppelbindungen in isolierte Lage verschoben werden können, haben wir Zeaxanthin einer analogen Behandlung mit Natriumalkoholat unterworfen. Das Chromatogramm, welches wir nach der üblichen Aufarbeitung erhielten, war jedoch homogen und enthielt nur Zeaxanthin. Es hatten sich nicht einmal Spuren von Verbindungen mit kürzerwelligeren Absorptionsspektren gebildet.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.