

abhängig, z. B. von der Art und Dauer einer Zentrifugierung. So ist es auch nicht erstaunlich, wenn *Smith & Sheffer* in einem Falle für das Molekulargewicht einen Wert von  $24 \cdot 10^6$  fanden. Thymonucleoprotein, das zu ca. 50 % aus Nucleinsäure besteht, hat aber in der Ultrazentrifuge ein Molekulargewicht von der Grössenordnung 2000000<sup>1)</sup>, so dass Thymonucleinat ein Molekulargewicht von höchstens ca. 1000000 aufweisen sollte, in befriedigender Übereinstimmung mit allen bisherigen Messungen in der Ultrazentrifuge.

Damit Messungen der Lichtstreuung an Thymonucleinat irgendwelcher Wert beigemessen werden kann, muss der Beweis erbracht werden, dass die Präparate keine kolloidalen Proteinspuren mehr enthielten.

Herrn Prof. *Ch. Sadron* und Herrn Prof. *R. Signer* danken wir für viele wertvolle Diskussionen im Verlaufe dieser Arbeit. Dem einen von uns (*H. Sch.*) ist es eine angenehme Pflicht, der *Schweizerischen Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie* für die Gewährung eines Stipendiums zu danken.

### Zusammenfassung.

Es werden Messungen der Strömungsdoppelbrechung eines Thymonucleinat-Präparates im System Glyzerin — NaCl — H<sub>2</sub>O mitgeteilt, wobei die Viskosität des Lösungsmittels variiert wurde. Es wird auf Starrheit der Thymonucleinat-Molekülen geschlossen und auf Grund der Theorie von *Peterlin-Stuart* eine Abschätzung der Molekeldimensionen gegeben. Lichtstreuungsmessungen anderer Autoren werden kritisiert.

Strasbourg, Centre d'Etudes de Physique  
Macromoléculaire.

---

## 51. Eschscholtzxanthin und Anhydro-eschscholtzxanthin

von P. Karrer und E. Leumann.

(10. I. 51.)

Vor einigen Jahren konnte *H. H. Strain*<sup>2)</sup> in den Blütenblättern von *Eschscholtzia californica* Zeaxanthin, Xanthophyll sowie Carotinoid-epoxyde nachweisen und ein neues Carotinoid, das Eschscholtzxanthin, in beträchtlicher Ausbeute kristallisiert isolieren. Letzteres wurde auch in anderen *Eschscholtzia*-arten nachgewiesen, so z. B. in *Eschscholtzia lemmonii*, wo es gleichfalls in grösseren Mengen angetroffen wird.

Für das Eschscholtzxanthin hat *Strain*<sup>2)</sup> die Bruttoformel C<sub>40</sub>H<sub>54</sub> ± <sub>2</sub>O<sub>2</sub> angegeben. Die beiden Sauerstoffatome wurden durch

<sup>1)</sup> *R. O. Carter*, Am. Soc. **63**, 1960 (1941).

<sup>2)</sup> *H. H. Strain*, J. Biol. Chem. **123**, 425 (1938).

*Zerewitinoff*-Bestimmung und durch Darstellung mehrerer Ester (-diacetat, -dipalmitat u. a.) als Hydroxyle nachgewiesen. Die Anzahl der Doppelbindungen liess sich mittels Mikrohydrierung zu 11,5 resp. 11,7 bestimmen. Das langwellige Spektrum (in Schwefelkohlenstoff 536, 502, 475 m $\mu$ ) führte zur Annahme, dass sämtliche 12 Doppelbindungen in Konjugation stehen. Eine Konstitutionsformel wurde nicht vorgeschlagen.

Wir hatten Gelegenheit, je eine orangefarbene und eine rote Varietät von *Eschscholtzia cal.* (die Farbe der Blüten variiert je nach Art und Zucht von Weiss bis Rot)<sup>1)</sup> auf die in ihnen vorkommenden Carotinoide zu untersuchen. Die Zusammensetzung des Carotinoidgemisches erwies sich bei beiden Arten qualitativ gleich und in quantitativer Hinsicht waren die Unterschiede nicht gross. Der dunklere Farbton der roten Varietät muss auf Pigmente anderer Farbstoffklassen zurückgeführt werden. (Über den Gehalt der *Eschscholtzia cal.*-Blüten an Flavonolen liegen Untersuchungen von *Sando & Bartlett*<sup>2)</sup> vor.) Das Hauptcarotinoid war auch bei den von uns untersuchten Pflanzen *Eschscholtzia* xanthin. Allerdings betrug unsere Ausbeute an reinem kristallisiertem Produkt nur etwa 10% der von *Strain* isolierten Menge. Dieser grosse Unterschied mag an den klimatischen Verhältnissen liegen, unter denen die Pflanzen in den beiden Erdteilen gewachsen sind, oder daran, dass nicht dieselbe Spezies untersucht wurde.

Unser *Eschscholtzia* xanthin zeigt einige Unterschiede gegenüber dem von *Strain* beschriebenen Farbstoff<sup>3)</sup>. So fanden wir den Schmelzpunkt etwas höher, das Spektrum längerwellig, einen etwas höheren Kohlenstoffwert und eine intensive Blaufärbung beim Versetzen einer konzentrierten ätherischen Lösung des Farbstoffs mit konzentrierter Salzsäure. Die Blaufärbung ist jedoch sehr unbeständig und verschwindet sofort beim Umschütteln. In der nachfolgenden Tabelle stellen wir die Angaben von *Strain* den von uns beobachteten Werten gegenüber:

	Beobachtungen von <i>Strain</i>	Unsere Beobachtungen
Smp. . . . .	185–186° korrig. im offenen Röhrchen	190° unkorrig. im evakuierten Röhrchen
Spektrum in CS <sub>2</sub> . HCl-Reaktion . .	536, 502, 475 m $\mu$ keine Färbung	542, 507, 474 m $\mu$ sehr unbeständige Blaufärbung
Vorgeschlagene Bruttoformel	C <sub>40</sub> H <sub>54</sub> ± 2O <sub>2</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>54</sub> O <sub>2</sub>

<sup>1)</sup> *D. S. Jordan*, Science **56**, 168 (1922).

<sup>2)</sup> *C. E. Sando & H. H. Bartlett*, J. Biol. Chem. **41**, 495 (1920).

<sup>3)</sup> *H. H. Strain*, J. Biol. Chem. **123**, 425 (1938).

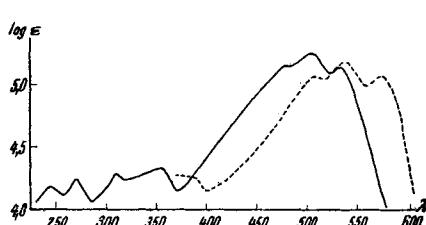
Wir glauben, dass sich die Unterschiede nicht auf eine strukturelle Verschiedenheit der beiden isolierten Eschscholtzxanthine, sondern eher auf verschiedenen Reinheitsgrad zurückführen lassen. Denn wir haben die Beobachtung gemacht, dass sich Eschscholtzxanthin nur schlecht im Zinkearbonatchromatogramm von den darunterliegenden Zeaxanthin und Xanthophyll trennen liess. Bei der erneuten Adsorption an Magnesiumoxyd oder Magnesiumoxyd-Celit gelang die Trennung, jedoch erhielt man auch dann den Farbstoff erst nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol/Methanol ganz rein. Solange er noch mit Zeaxanthin verunreinigt war (Zeaxanthin und Eschscholtzxanthin kristallisieren nebeneinander aus der gleichen Lösung aus), lag auch bei unseren Präparaten das Spektrum kürzerwellig (in Schwefelkohlenstoff Maximum der längstwelligen Bande bei  $539\text{ m}\mu$ ).

Der Farbstoff kristallisiert aus Benzol/Methanol in prachtvoll glänzenden, violetten, langen, sehr dünnen, zu Büscheln vereinigten Prismen. Die Löslichkeit ist in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Chloroform gut, weniger gut in Äther, schlecht in Methanol; in Petroläther ist der Farbstoff praktisch unlöslich. Bei der Verteilungsprobe zwischen 95-proz. Methanol und Petroläther wird nur die Hypphase angefärbt. Im Chromatogramm liegt Eschscholtzxanthin unterhalb des Violaxanthins und oberhalb des Zeaxanthins. Versetzt man eine Lösung des Farbstoffs in Chloroform mit einer Lösung von Antimontrichlorid in Chloroform, so entsteht eine grünblaue Färbung, die eine starke Bande mit Maximum bei  $443\text{ m}\mu$  erkennen lässt. Die Färbung ist unbeständig. Eschscholtzxanthin ist leichter oxydabel als die meisten anderen Carotinoide.

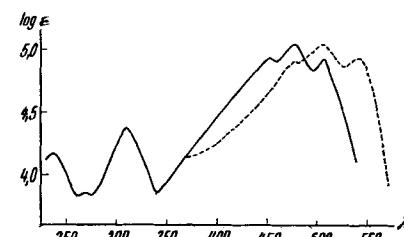
#### Spektrum in verschiedenen Lösungsmitteln (siehe auch Fig.).

Schwefelkohlenstoff . . . . .	542, 507, 474 m $\mu$	Cyclohexan . . . . .	510, 478, 451 m $\mu$
Benzol . . . . .	520, 486, 459 m $\mu$	Äthanol . . . . .	505, 476, 448 m $\mu$
Chloroform . . . . .	520, 488, 456 m $\mu$	Petroläther . . . . .	502, 472, 442 m $\mu$

Sämtliche Spektren sind sehr scharf.



Spektrum von Anhydro-eschscholtzxanthin.  
— in Cyclohexan,  $c = 0,735 \cdot 10^{-5}$  Mol/l  
- - - in Schwefelkohlenstoff,  
 $c = 0,68 \cdot 10^{-5}$  Mol/l



Spektrum von Eschscholtzxanthin.  
— in Cyclohexan,  $c = 0,95 \cdot 10^{-5}$  Mol/l  
- - - in Schwefelkohlenstoff,  
 $c = 0,88 \cdot 10^{-5}$  Mol/l

Als weitere Farbstoffe konnten wir aus unserem Blütenmaterial Zeaxanthin und Xanthophyll in kristalliner Form isolieren und durch Schmelzpunkt und Mischchromatogramm identifizieren. Die oberhalb des Eschscholtzxanthins im Chromatogramm liegenden Farbstoffzonen (siehe experimenteller Teil) gaben beim Versetzen der ätherischen Lösungen mit konzentrierter Salzsäure eine tiefblaue, beständige Färbung. An Hand der Umlagerungsreaktion mit salzsäurehaltigem Chloroform<sup>1)</sup> und an Hand des ursprünglichen Spektrums konnte in beiden Zonen Violaxanthin nachgewiesen werden, welches in der Zone 1 wahrscheinlich noch mit Auroxanthin vermischt war.

Um einen Einblick in die Struktur des Eschscholtzxanthins zu erhalten, wurde es dem Abbau mit Ozon unterworfen, insbesondere um evtl. vorhandene Isopropylidengruppen festzustellen. Es konnte dabei kein Aceton als p-Nitrophenylhydrazone gefasst werden. Das Nichtauftreten von Aceton schliesst somit eine offenkettige Konstitution wie beim Lycopin, oder eine Struktur, bei der nur ein Ring geöffnet ist, wie beim  $\gamma$ -Carotin, aus. Bei der Aufarbeitung des Ozonisierungsproduktes gelang es auch nicht, Geron- bzw. Isogeronsäure zu fassen, was eine experimentelle Stütze für das Vorliegen von  $\beta$ -bzw.  $\alpha$ -Iononringen gewesen wäre.

Von besonderer Bedeutung erwies sich die Blaufärbung, die beim Versetzen einer konzentrierten ätherischen Lösung des Eschscholtzxanthins mit konzentrierter, wässriger Salzsäure vorübergehend entsteht. Solche Farbreaktionen sind keine spezifische Reaktion eines bestimmten Carotinoidtypus, denn sie werden sowohl an Carotinoid-epoxyden, Carotinoidcarbonylverbindungen, wie auch an hydroxylhaltigen Carotinoiden beobachtet. Bei den Epoxyden bewirkt die Salzsäureeinwirkung bekanntlich eine irreversible Isomerisierung zu furanoiden Verbindungen unter Aufhebung eines bzw. zweier Doppelbindungen bei Mono- bzw. Diepoxyden<sup>1)</sup>. Damit verbunden ist eine Blauverschiebung des Spektrums. Bei Eschscholtzxanthin konnten wir bei der Salzsäurereaktion gerade den entgegengesetzten Effekt beobachten, nämlich eine Rotverschiebung des Spektrums um 36 m $\mu$ . Dieses um 36 m $\mu$  längerwellige Spektrum bedeutet, dass durch die Salzsäureeinwirkung zwei neue Doppelbindungen in die Eschscholtzxanthin-Molekel eingeführt wurden. Wir konnten durch Behandeln von Eschscholtzxanthin mit chlorwasserstoffhaltigem Chloroform, welches  $1/100$ -n. an Chlorwasserstoffgehalt war, dieses Umlagerungsprodukt nach chromatographischer Reinigung kristallisiert erhalten. Die Versuche zeigten, dass ein ganz bestimmter Chlorwasserstoffgehalt im Chloroform zur Umlagerung notwendig ist; bei zu geringer Konzentration tritt nur sehr langsam Umwandlung ein und es entstehen zugleich beträchtliche Mengen von Zersetzungprodukten.

<sup>1)</sup> P. Karrer & E. Jucker, Helv. **28**, 300 (1945).

Bei zu starker HCl-Konzentration (es genügt dazu bereits ein Chlorwasserstoffgehalt, der einer  $\frac{3}{100}$ -n.-Salzsäure entspricht) zersetzt sich Eschscholtzxanthin unter Braunfärbung. Die Analyse des neu entstandenen Farbstoffs zeigte, dass es sich bei ihm um einen Kohlenwasserstoff handelt, der aus Eschscholtzxanthin durch Verlust von zwei Molekülen Wasser entstanden ist. Mit wässriger Salzsäure gibt der Kohlenwasserstoff in ätherischer Lösung keine Färbung.

Dieser neue Kohlenwasserstoff — wir nennen ihn Anhydroeschscholtzxanthin — kristallisiert aus Benzol-Petroläther-Gemisch in violettschwarzen, kurzen, derben Prismen, die bei  $196^{\circ}$  (unkorr. im ev. Röhrchen) schmelzen. Die Verbindung löst sich gut in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, weniger gut in Äther, schlecht in Petroläther und praktisch nicht in Methanol. Bei der Verteilung zwischen 90-proz. Methanol und Petroläther sucht der Farbstoff quantitativ die obere Schicht auf. Im Chromatogramm ist die Haftfestigkeit geringer als die des Eschscholtzxanthins.

Spektrum in verschiedenen Lösungsmitteln (siehe auch Fig.).

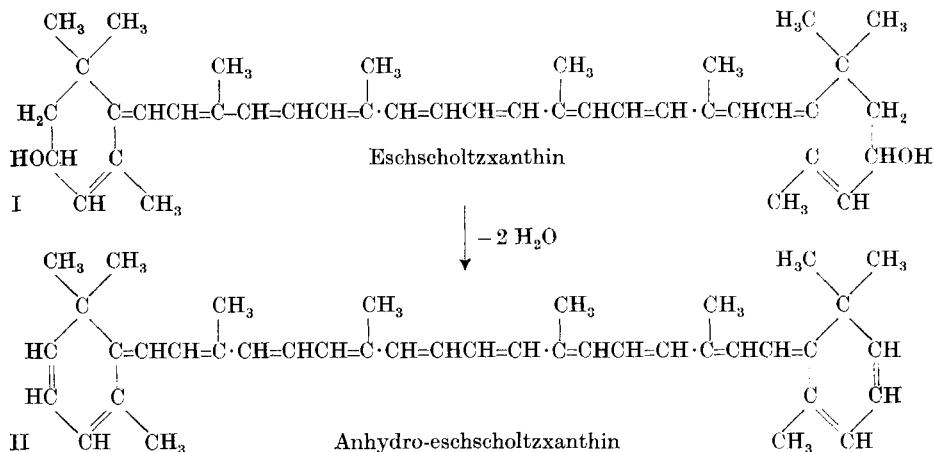
Schwefelkohlenstoff . . .	578, 539, 503 $m\mu$	Cyclohexan . . .	538, 503, 474 $m\mu$
Chloroform . . . . .	549, 516, 484 $m\mu$	Petroläther . . .	531, 500 $m\mu$

Sämtliche Spektren sind sehr scharf. Beim Versetzen einer Lösung des Farbstoffs in Chloroform mit einer Lösung von Antimontrichlorid in Chloroform entsteht im ersten Moment eine Violettfärbung, die sofort in Grünblau übergeht. Diese grünblaue Lösung lässt kurze Zeit eine Bande bei  $597 m\mu$  erkennen, welche aber auch wenig beständig ist.

Eschscholtzxanthin besitzt fast genau dasselbe Spektrum wie Dehydro- $\beta$ -carotin (in Schwefelkohlenstoff Maxima bei 543, 504, 472  $m\mu$ ). Beide Farbstoffe verhalten sich beim Abbau mittels Ozon analog und liefern weder Aceton noch Geron- oder Isogeronsäure. Die Anzahl der Doppelbindungen ist bei beiden Verbindungen die gleiche. Unsere Analyse des Eschscholtzxanthins stimmt auf ein Dioxy-dehydro- $\beta$ -carotin  $C_{40}H_{54}O_2$ . Die beiden Hydroxyle kann man ihrer guten Veresterbarkeit wegen<sup>1)</sup> als sekundär annehmen; sie dürfen in der konventionellen 3-Stellung der beiden Ringe stehen. Der durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser bei der Behandlung mit chlorwasserstoffhaltigem Chloroform entstehende Kohlenwasserstoff  $C_{40}H_{50}$  enthält in den beiden Ringen je eine Doppelbindung mehr, diese beiden Doppelbindungen müssen in Konjugation zu den übrigen liegen, denn nur so lassen sich das spektrale und chromatographische Verhalten des Farbstoffs sowie dasjenige bei der Verteilungsprobe verstehen. Die Ergebnisse der Ozonisation sowie die Wasserabspaltung beim Behandeln des Eschscholtzxanthins mit chlorwasserstoffhaltigem Chloroform fügen sich zwanglos in dieses Bild. Wir schlagen

<sup>1)</sup> H. H. Strain, J. Biol. Chem. 123, 425 (1938).

daher für Eschscholtzxanthin (I) und Anhydro-eschscholtzxanthin (II) folgende Konstitutionsformeln vor:



Eschscholtzxanthin ist 3,3'-Dioxy-dehydro- $\beta$ -carotin.

Dehydro- $\beta$ -carotin ist bisher noch nicht in der Natur aufgefunden, sondern nur partialsynthetisch hergestellt worden<sup>1)</sup>. Im Eschscholtzxanthin liegt das zweite natürliche Carotinoid vom Dehydro- $\beta$ -carotin-Typus vor.

### Experimenteller Teil.

Isolierung der Farbstoffe aus *Eschscholtzia californica*. Da bei der Aufarbeitung der roten und orangefarbenen Varietät in gleicher Weise vorgegangen und die gleichen Resultate erzielt wurden, beschreiben wir im folgenden als Beispiel nur die Isolierung aus der orangefarbenen Art.

Die Blütenblätter wurden sofort nach dem Pflücken der Pflanzen abgezupft, bei  $40^\circ$  getrocknet und fein zerrieben. 1,25 kg dieses Blütenpulvers standen uns zur Verfügung. Es wurde zunächst dreimal in der Kälte, dann noch 1mal in der Wärme mit Benzol extrahiert. Nach dem Abfiltrieren hat man aus den vereinigten Extrakten das Benzol im Vakuum abgedampft und den Rückstand in üblicher Weise mit methanolischer Kalilauge durch  $1\frac{1}{2}$ -stündiges Erhitzen auf dem Wasserbad unter Einleiten von Stickstoff versetzt. (Auch bei allen folgenden Operationen wurde stets im Vakuum und unter Stickstoff abgedampft.) Das Farbstoffgemisch wurde hierauf zwischen Methanol und Petroläther verteilt. Die tiefrote Hypophase wusch man nach Überführen in Äther mit Wasser neutral und verdampfte nach dem Trocknen der Lösung das Lösungsmittel. Der zurückbleibende schwarze, harzige Rückstand wurde zur Entfernung des grössten Teils der noch beigemengten farblosen Begleitstoffe 5mal mit Ligroin ausgekocht. Das so erhaltene rohe Carotinoidgemisch chromatographierte man nunmehr aus benzolischer Lösung auf 5 Zinkcarbonatsäulen von je  $5 \times 23 \text{ cm}$  und entwickelte das Chromatogramm mit Benzol + 10% Äther.

Die Farbstoffe der Zonen 1 und 2 konnten an Hand der Salzsäure-Reaktion und durch das Spektrum des mit HCl-haltigem Chloroform erzeugten Umlagerungsproduktes als Violaxanthin identifiziert werden<sup>2)</sup>, welches in der Zone 1 wahrscheinlich noch mit

<sup>1)</sup> R. Kuhn & E. Lederer, B. **65**, 637 (1932).

<sup>2)</sup> P. Karrer & E. Jucker, Helv. **28**, 300 (1945).

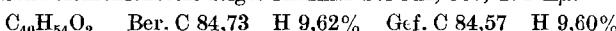
Auroxanthin vermischt war. Das Spektrum des umgelagerten Pigments zeigte scharf die Banden des Auroxanthins (in Schwefelkohlenstoff 455 und 424  $\mu\mu$ ), sowie einen schwachen Schatten bei 488  $\mu\mu$ , der auf beigemengtes Mutatoxanthin zurückgeführt werden muss. (Violaxanthin = Zeaxanthin-diepoxyd, Mutatoxanthin = furanoide Form aus Antheraxanthin (Zeaxanthin-monoepoxyd) Auroxanthin = furanoide Form aus Violaxanthin). Schliesslich war im Spektrum des umgelagerten Farbstoffgemisches noch ein schwacher Schatten bei 514  $\mu\mu$  wahrnehmbar (Zeaxanthin), da ja bei jeder Epoxyd-umlagerung ein geringer Teil des zugrunde liegenden Carotinoids — in diesem Fall Zeaxanthin — zurückgebildet wird.

Zone	Länge	Färbung	Spektrum	Reaktion mit HCl
1	3 cm	orange	501 $\mu\mu$ (Schatten bei 455 $\mu\mu$ )	tiefblau, beständig
2	3,5 cm	gelb	501 $\mu\mu$	tiefblau, beständig
3	3,5 cm	rotorange	538 $\mu\mu$	blau, sehr unbeständig
4	1,5 cm	rotorange	516 $\mu\mu$	—
5	0,5 cm	orange	—	—

Die vereinigten Farbstoffe der Zonen 3 haben wir nach Elution mit Äther/Methanol-Gemisch, Verjagen des Lösungsmittels und Aufnehmen des Rückstandes in Benzol erneut an einer Magnesiumoxyd-Celitsäule (3:2)  $5 \times 20$  cm adsorbiert und mit Benzol entwickelt.

Zone	Länge	Färbung	Spektrum
1	10,5 cm	rotorange	540 $\mu\mu$
2	3,5 cm	orange	516 $\mu\mu$
3	1,5 cm	gelbocker	512 $\mu\mu$

Aus der Zone 1 liessen sich nach der Elution mit Äther-Methanol-Gemisch, Abdampfen des Lösungsmittels und mehrmaligem Kristallisieren aus Benzol-Methanol-Gemisch 250 mg Eschscholtzxanthin vom Smp. 190° (im ev. Röhrchen) gewinnen. Das Spektrum in Schwefelkohlenstoff zeigte Maxima bei 542, 507, 474  $\mu\mu$ .



Bei der Mikrohydrierung mit Plantinoxyd in Eisessig nahmen 5,14 mg Substanz  $2,89 \text{ cm}^3$  Wasserstoff auf (0°, 760 mm), was 11,8 Doppelbindungen entspricht.

Die Zonen 2 und 3 des zweiten Chromatogramms wurden nach Elution, Eindampfen der Lösung und Aufnehmen des Rückstandes in Benzol zusammen mit den Zonen 4 der ersten Chromatogramme nochmals an Magnesiumoxyd-Celit (3:2) adsorbiert. Entwickelt wurde wiederum mit Benzol. Man erhielt zwei Zonen, eine obere, orangefarbene und eine untere, schmälere, gelbockerfarbene.

Aus der oberen Zone konnten nach der üblichen Aufarbeitung und mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol-Methanol-Gemisch 40 mg Zeaxanthin vom Smp. 203° erhalten werden. Absorptionsmaxima in Schwefelkohlenstoff bei 517, 482, 450  $\mu\mu$ . Der Farbstoff gab mit reinem Zeaxanthin im Mischchromatogramm eine einheitliche orangefarbene Zone.

Aus der unteren Zone erhielt man nach der üblichen Aufarbeitung 20 mg Xanthophyll mit Smp. 182°. Die Absorptionsmaxima lagen in Schwefelkohlenstoff bei 508, 475, 445  $\mu\mu$ . Von reinem Xanthophyll liess sich der Farbstoff im Mischchromatogramm nicht unterscheiden.

**Ozonabbau.** 30 mg Eschscholtzxanthin wurden im Ozonisierungsgefäß in 4 cm<sup>3</sup> Eisessig +1 cm<sup>3</sup> Wasser suspendiert. (Das für die Ozonisierungsversuche verwendete, sowie das zur Herstellung der dazu benötigten Reagenzien verwendete Wasser war 2mal destilliert worden.) Als Vorlagen dienten 2 kleine Gefäße, die mit je 2 cm<sup>3</sup> Wasser beschickt waren. Man leitete nun unter Eiskühlung bis zur völligen Lösung des Farbstoffes und Entfärbung der Lösung einen schwachen ozonhaltigen Sauerstoffstrom ein (5—7 Blasen/sec.). Nach 5 Stunden war die Ozonisation beendet; man spülte den Inhalt der Gefäße mit Wasser in ein kleines Rundkölbchen und erhitzte die Lösung nach Zusatz einiger Tropfen Perhydrol 45 Minuten auf dem Wasserbad. Die Operation wurde wegen der überaus geringen Menge an Ozoniden am absteigenden Kühler vorgenommen. Vor gelegt war ein kleines Kölbchen, welches mit 1 cm<sup>3</sup> Wasser beschickt und mit Eis gekühlt war. Nach der angegebenen Zeit wurde über freier Flamme die Hälfte der Reaktionslösung abdestilliert. (R = Destillationsrückstand.) Das Destillat hat man darauf nach Zusatz von 3 cm<sup>3</sup> 2-n. Kaliumpermanganat-Lösung nochmals in gleicher Weise destilliert. Dieses zweite Destillat füllte man in einem Messkölbchen auf 25 cm<sup>3</sup> auf. 10 cm<sup>3</sup> davon wurden nach Zusatz von 5 cm<sup>3</sup> 4-n. Natronlauge (alkoholfrei) mit 10 cm<sup>3</sup> 0,1-n.-Jodlösung versetzt, 15 Minuten unter gelegentlichem Umschütteln stehen gelassen, dann mit 8 cm<sup>3</sup> 4-n.-Schwefelsäure angesäuert und das ausgeschiedene Jod mit 0,1-n.-Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Es war kein Jod verbraucht worden. Vom Rest der Titrationslösung haben wir 5 cm<sup>3</sup> in eine kleine Vorlage, enthaltend 1 cm<sup>3</sup> p-Nitrophenylhydrazin-hydrochlorid-Lösung, destilliert. Die Lösung in der Vorlage trübe sich rasch, schied aber auch nach längerem Stehen nur ein amorphes rotes Produkt aus und nicht die charakteristischen langen Nadeln des Aceton-p-nitrophenylhydrazons. Bei Kontrollversuchen mit 50 mg Pseudojonon und 30 mg Lycopin konnten wir 0,84 bzw. 1,6 Mol. des zu erwartenden Acetons sowohl titrimetrisch als auch durch das Aceton-p-nitrophenylhydrazon fassen.

Den Destillationsrückstand R untersuchten wir wie folgt auf ev. gebildete Geron- oder Isogeronsäure: Der Rückstand R wurde im Vakuum zur Trockene verdampft und hinterliess dabei sehr wenig eines fast farblosen Öles. Dieses wurde in Äther aufgenommen und 2mal mit je 1 cm<sup>3</sup> Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgeschüttelt. Den Natriumhydrogencarbonat-Auszug versetzten wir anschliessend mit soviel konzentrierter Semicarbazid-hydrochlorid-Lösung, dass die Reaktion eben schwach sauer war. Auch nach längerem Stehen in der Kälte schied sich weder Geron- noch Isogeronsäure-semicarbazone aus.

**Anhydro-eschscholtzxanthin (II).** 100 mg Eschscholtzxanthin wurden in 150 cm<sup>3</sup> HCl-haltigem Chloroform, welches 0,01-n. an freiem Chlorwasserstoff war, gelöst. Nach zehn Minuten Stehen hatte sich die anfangs dunkel orangefarbene Lösung tief dunkelrot gefärbt. Man verdünnte nun sofort mit Äther und zerstörte die überschüssige Salzsäure durch Ausschütteln mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Nach dem Neutralwaschen mit Wasser, Trocknen der Lösung und Abdampfen des Lösungsmittels wurde der dunkelrote Rückstand in Benzol aufgenommen und an einer Säule von Magnesiumoxyd-Celit (3:2) 2,5 × 18 cm chromatographiert. Die Entwicklung des Chromatogramms erfolgte mit Benzol.

Zone	Länge	Färbung	Spektrum
1	1,5 cm	braun	—
2	7 cm	violettrot	576 m $\mu$
3	3 cm	orange	508 m $\mu$ (sehr unscharf)

Aus der Zone 2 konnte man nach der üblichen Aufarbeitung und Kristallisation aus Benzol und wenig Methanol, sowie Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther-Gemisch 17 mg Anhydroeschscholtzxanthin vom Smp. 196° (im ev. Röhrchen, unkorrig.) gewinnen.

Dieses besass in Schwefelkohlenstoff Absorptionsmaxima bei 578, 539, 503 m $\mu$ . Die Verbindung ist noch unbeständiger als Eschscholtzxanthin.

C<sub>40</sub>H<sub>50</sub> Ber. C 90,45 H 9,55% Gef. C 89,69 H 9,63%

Bei der Mikrohydrierung in Eisessig mit Platinoxyd nahmen 4,77 mg Substanz 3,28 cm<sup>3</sup> Wasserstoff auf, was 14,35 Doppelbindungen entspricht.

### Zusammenfassung.

Aus je einer roten und orangefarbenen Varietät von Eschscholtzia californica konnten Eschscholtzxanthin, Zeaxanthin und Xanthophyll kristallisiert isoliert werden. Violaxanthin liess sich spektroskopisch und durch Umlagerung in das furanoide Auroxanthin nachweisen. Eschscholtzxanthin wurde dem Ozonabbau unterworfen. Es konnte mit chlorwasserstoffhaltigem Chloroform in einen Carotinoidkohlenwasserstoff, den wir Anhydro-eschscholtzxanthin nennen, umgewandelt werden. Die erhaltenen Resultate werden diskutiert und es wird gezeigt, dass im Eschscholtzxanthin ein 3,3'-Dioxy-dehydro- $\beta$ -carotin (I) und im Anhydro-eschscholtzxanthin ein Kohlenwasserstoff II vorliegt, der in den beiden Kohlenstoffringen zwischen den C-Atomen 2-3 und 4-5 sowie 2'-3' und 4'-5' je zwei Kohlenstoffdoppelbindungen enthält.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

---

## 52. Bemerkung über die Einwirkung von Alkylnitriten auf Cyclohexanon in Gegenwart von Natrium und Natriumäthylat

von F. Allisson und H. E. Fierz-David.

(12. I. 51.)

Bei Versuchen zur Herstellung von 2-Isonitroso-cyclohexanon durch Einwirkung von Isoamylnitrit auf Cyclohexanon in Gegenwart von Natrium haben wir eine Verbindung erhalten, die mit grosser Wahrscheinlichkeit als Cyclohexanol-(2)-on-(1)-oxim identifiziert werden konnte. Es hat also neben der Nitrosierung eine Reduktion stattgefunden. Die beim Umsetzen des Cyclohexanons mit Isoamylnitrit auftretende rote Färbung liess auf eine Bildung der Isonitrosoverbindung schliessen. Der dadurch frei werdende Amylalkohol reduzierte mit dem noch vorhandenen Natriummetall das primär entstandene Oximinoketon zu Cyclohexanoloxim:

