

34. Über die katalytische Oxydation von Vitamin A mit Sauerstoff und Platin zu Vitamin-A-aldehyd (eine neue Methode)

von P. Karrer und W. Hess.

(29. XII. 56.)

Für die Überführung von Vitamin A in Vitamin-A-aldehyd (Retinin) ist bisher eine einzige Methode bekannt, die in der Oxydation des Vitamins A mittels aktivem MnO_2 in einem indifferenten Lösungsmittel (z. B. Petroläther) besteht¹⁾. Diese Oxydation verläuft langsam und dauert mindestens 6–8 Tage. Gelegentlich einer anderen Untersuchung haben wir gefunden, dass die Überführung von Vitamin A in den entsprechenden Aldehyd auch durch direkte Oxydation mit Sauerstoff und Platin als Katalysator möglich ist. Wenn man die Lösung des Vitamins A z. B. in Eisessig mit Sauerstoff und Platin als Katalysator bei gewöhnlicher Temperatur schüttelt, werden innerhalb weniger Stunden 0,5 Mol O_2 , d. h. die zur Oxydation zum Aldehyd notwendige Menge Sauerstoff aufgenommen. Hierauf bleibt die Sauerstoff-Aufnahme stehen. Aus der Lösung kann der gebildete Aldehyd nach bekannten Verfahren leicht isoliert werden.

Die Ausbeute an kristallisiertem Retinin ist nicht quantitativ, aber mit jener, die nach der früheren Methode gewonnen wird, vergleichbar. Ob es sich bei den Fraktionen aus den Mutterlaugen mit niedrigerem Schmelzpunkt um Stereoisomere handelt, muss noch untersucht werden.

Experimentelles.

406 mg Platinoxid wurden in einer Schüttelente mit wenig Eisessig übergossen und mit Wasserstoff aushydriert (ca. 1 Std.). Hierauf evakuierte man den Wasserstoff und ersetzte ihn durch vorsichtiges Einleiten von Luft. Durch wiederholtes Evakuieren und neues Einströmen von Luft wurde die Apparatur von Wasserstoff vollkommen befreit und hierauf mit reinem Sauerstoff gefüllt. Nach Zugabe von 1,0 g in Eisessig gelöstem Vitamin-A-alkohol begann man die Lösung zu schütteln, worauf sofort die Sauerstoffaufnahme begann. Diese war nach $6\frac{1}{2}$ Std. beendet und betrug fast genau $\frac{1}{2}$ Mol O_2 pro Mol Vitamin A. Dann hat man den Sauerstoff im Vakuum abgezogen, die Apparatur mit Luft gefüllt, die Lösung nach Abfiltrieren des Platins im Vakuum eingedampft und den Rückstand aus Petrolätherlösung an Aluminiumoxyd *Brockmann*, welches vorher durch Zugabe von 10% Wasser abgeschwächt worden war, chromatographiert.

Die gelbe Hauptzone des Chromatogramms ergab nach der Elution ein bräunlich-gelbes Öl, welches in wenig Hexan (oder Petroläther) gelöst und in einer Kältemischung von Aceton-Kohlendioxyd zur Kristallisation gebracht wurde. Nach 1–2 Tagen hatte

¹⁾ *Ball, Goodwin & Morton*, *Biochem. J. Proceedings* **40**, lviii (1946); *Biochem. J.* **42**, 516 (1948).

sich das Retinin kristallisiert ausgeschieden. Obwohl diese Kristalle noch zu tief schmolzen, zeigten sie schon das richtige Absorptionsspektrum des Retinins (Absorptionsmaximum 368,5 m μ in Petroläther vom Sdp. 30—60°, $E_{cm}^{1\%} = 1672$). Es ist möglich, dass die Rohkristalle neben dem ganz-trans-Retinin noch gewisse Mengen von cis-Isomeren enthalten. Durch zwei weitere Kristallisationen stieg der Smp. der Retininkristalle auf 61—62°, der mit demjenigen der trans-Verbindung übereinstimmt. Ausbeute an Retinin vom Smp. 61—62°: ca. 100—200 mg.

Aus den Mutterlaugen der Kristallisation liess sich das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Retinins herstellen. Dieses schmolz nach dem Umkristallisieren aus Aceton-Alkohol-Gemisch bei 206—207°.

$C_{26}H_{32}O_4N_4$	Ber. C 67,21	H 12,07	N 6,90%
(464,2)	Gef. „ 66,83	„ 12,16	„ 7,00%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

35. Über Farn-Inhaltsstoffe.

II. Mitteilung¹⁾.

Über Inhaltsstoffe von *Dryopteris austriaca* (Jacq.) Woynar. Isolierung von Desaspidin

von A. Aebi, J. Büchi und A. Kapoor.

(4. I. 57.)

Schon seit der Jahrhundertwende befasste man sich mit den Inhaltsstoffen von Farnwurzeln zur Bekämpfung von Bandwurminfektionen. Das Rohfilicin des Schweizerischen Arzneibuches (Pharm. Helv. V. Extractum Filicis concentratum) stellt einen über die Bariumsalze gereinigten Ätherextrakt vom Rhizom von *Dryopteris filix mas* (L.) Schott dar. Diese Extrakte sind in ihrer Wirkung stark unterschiedlich, was für ein Arzneimittel von relativ geringer therapeutischer Breite sehr unerwünscht ist²⁾. Die Art der verwendeten Droge, die Herstellung und Lagerung der Extrakte sind wesentliche Faktoren. Es ist bekannt, dass nordische Farne wirksamere Extrakte geben als unsere einheimischen Arten. Aus diesem Grunde interessierten wir uns für die Wirkstoffe von *Dryopteris austriaca* (Jacq.) Woynar, die sich botanisch systematisch in die beiden Unterarten *Dr. austriaca* (Jacq.) H. Woynar *subspec. spinulosa* (Müller) Schinz et Thellung und *Dr. austriaca* (Jacq.) H. Woynar *subspec. dilatata* (Hoffm.) Schinz et Thellung unterteilen lassen²⁾. Eine sichere pharmakognostische Unter-

¹⁾ Die Arbeit „Beitrag zur Konstitution der Inhaltsstoffe von Farnwurzeln“, A. Aebi, Helv. **39**, 153 (1956), bezeichnen wir als erste Mitteilung.

²⁾ B. Widén, Untersuchungen über Phloroglucinderivate finnischer Farnarten, Diss. der Universität Helsingfors (1944); J. Maizite, Arch. Pharm. **144**, 173 (1942); H. Mühlemann & H. Käsermann, Pharmac. Acta Helv. **17**, 154 (1942); M. Ackermann & H. Mühlemann, *ibid.* **21**, 157 (1946); M. Ackermann, Diss. Univ. Bern (1946).