

Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich

unter Mitwirkung von

W. BRUNNER, A.U. DÄNIKER, H. FISCHER, A. FREY-WYSSLING, H. GUTERSOHN, P. KARRER,
B. MILT, P. NIGGLI, P. SCHERRER, H. R. SCHINZ, A. SPEISER UND FR. STÜSSI

herausgegeben von

HANS STEINER, ZÜRICH 7

Druck und Verlag: Gebr. Fretz AG., Zürich

Nachdruck auch auszugsweise nur mit Quellenangabe gestattet

Jahrgang 90

HEFT 1

31. März 1945

Abhandlungen

I.

Die bisher bekannten natürlichen Carotinoide und ihre Absorptionsspektren¹⁾

Von

P. KARRER (Zürich)

Zu den Gruppen organischer Naturstoffe, die in den letzten Jahren einen erfolgreichen Ausbau erlebten, gehören die Carotinoidfarbstoffe. 1922, als die Monographie von L. S. PALMER über Carotinoide erschien, kannte man erst sechs kristallisierte und analysierte Verbindungen dieser Pigmentgruppe, nämlich Carotin, Lycopin, Xanthophyll, Lutein, Fucoxanthin und Rhodoxanthin; ferner war damals Bixin bekannt, dessen Zugehörigkeit zu den Carotinoiden aber erst viel später erkannt worden ist. Heute sind bereits ca. 50 natürlich vorkommende Pigmente vom Carotinoidtypus, die aus Pflanzen oder Tieren isoliert wurden, in der Literatur beschrieben; dazu kommen zahlreiche Umwandlungs- und Abbauprodukte dieser Naturstoffe, die auch noch den Charakter von Carotinoiden besitzen. Es ist vorauszusehen, dass auch in Zukunft neue Vertreter dieser Farbstoffklasse in der Natur aufgefunden werden können.

Alle natürlichen Carotinoide sind chemisch sehr nahe verwandt und lassen sich auf denselben Grundtypus zurückführen. Sie sind ihrer chemischen Natur nach Polyene, d. h. sie enthalten zahlreiche Doppelbindungen, die in Konjugation stehen oder wenigstens grösstenteils konjugierte Anordnung aufweisen. Ein weiteres gemeinsames Merkmal aller Carotinoidpigmente ist ihr Aufbau aus Isoprenresten. Sie erweisen sich darin als Verwandte der Terpene, Campher und Steroide.

¹⁾ Nach einem Vortrag, gehalten in der Zürcher Chem. Gesellschaft 1944.

Die schnelle und erfolgreiche Entwicklung des Carotinoidgebietes in letzter Zeit ist in erster Linie der chromatographischen Adsorptionsanalyse zu verdanken, welche die Trennung dieser nahe verwandten Verbindungen in präparativem Maßstab ermöglichte. Ohne diese moderne Trennungsmethode wäre die Reindarstellung der meisten Pigmente dieser Gruppe nicht möglich gewesen. TSWETT, der Entdecker der Chromatographie, hat diese schon in den Jahren 1906—1912 zur Trennung von Carotinoiden im kleinen benützt. Es blieb aber der neueren Zeit vorbehalten, sie so zu entwickeln, dass sie für Trennungen in grösserem Maßstab gebraucht werden konnte.

Die folgende Tabelle 1 enthält die bis heute genauer beschriebenen natürlichen Carotinoide zusammen mit Angaben über die Lage der Absorptionsmaxima im sichtbaren Teile ihrer Absorptionsspektren, über die Anzahl der in jedem Pigment vorhandenen Kohlenstoffdoppelbindungen und über das allfällige Vorkommen von Carbonylgruppen in den Farbstoffmolekeln.

Was die Bruttoformeln dieser natürlichen Farbstoffe anbetrifft, so lässt die Tabelle erkennen, dass die meisten 40 C-Atome enthalten; sie bestehen aus 8 Isoprenresten zu 5 C-Atomen. Ausnahmen bilden nur Citraurin mit 30, Azafrin mit 27, Bixin mit 25 und Crocetin mit 20 C-Atomen. Diese vier Pigmente müssen als Abbauprodukte anderer Carotinoide aufgefasst werden.

Das Hinzutreten einer neuen konjugierten Doppelbindung in der Molekel eines Carotinoidfarbstoffes verschiebt das längstwellige Absorptionsmaximum in Schwefelkohlenstofflösung um 20—22 $m\mu$ in Richtung der längeren Wellenlängen. Beispiele:

- | | | |
|---|-------------|-----------------|
| 1. Crocetin, 7 konjug. Kohlenstoffdoppelbindungen | längstwell. | Max. 482 $m\mu$ |
| Bixin | 9 » » » » | 523,5 $m\mu$ |

Rückt eine der konjugierten Kohlenstoffdoppelbindungen aus der Konjugation heraus und wird zur isolierten Doppelbindung, so fällt ihr Einfluss auf die Lage der längstwelligen Absorptionsbande in Schwefelkohlenstoff auf ca. 8—9 $m\mu$.

Beispiele:

- | | | |
|---|-------------|-----------------|
| 1. β -Carotin, 11 konjug. C-Doppelbindungen | längstwell. | Max. 521 $m\mu$ |
| α -Carotin, 10 konjug. + 1 isolierte C-Doppelbind. | längstwell. | » 509 $m\mu$ |
| 2. Zeaxanthin, 11 konjug. C-Doppelbindungen | längstwell. | Max. 517 $m\mu$ |
| Xanthophyll, 10 konjug. + 1 isolierte C-Doppelbind. | längstw. | » 508 $m\mu$ |

Eine zweite, neu hinzutretende isolierte Kohlenstoffdoppelbindung kann ungefähr denselben Einfluss auf die Rotverschiebung (d. h. 8—9 $m\mu$ Verschiebung) ausüben.

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, sind die Carotinoide teils offenkettig gebaut, teils wird in ihnen das eine Molekel-Ende oder werden beide Enden der Moleküle durch Kohlenstoffringe abgeschlossen. Ein solcher Ringschluss hat auf die Lage der langwelligen Absorptionsmaxima einen deutlich wahr-

Tabelle 1

	Formel	Absorptionsbanden in CS ₂			Anzahl der F	Anzahl der C=O
		1. Bande	2. Bande	3. Bande		
[Violerythrin] ? ¹⁾		625	576	540	?	?
Torularhodin		582	541	502	?	1—2 ?
[Actinioerythrin] ? ¹⁾		574	533	495	?	?
Rhodoviolaescin	C ₄₂ H ₆₀ O ₂	573,5	534	496	13	0
Rhodoxanthin	C ₄₀ H ₅₀ O ₂	564	525	491	12	2
Rhodovibrin		556	517		?	?
Rhodopurpurin		550	511	479	?	?
Astacin	C ₄₀ H ₄₈ O ₄	ca. 550 bis 450 (Max. 500)			11	4
Astaxanthin	C ₄₀ H ₅₂ O ₄	?	?	?	11	2
Lycopin	C ₄₀ H ₅₆	548	507,5	477	13	0
Rhodopin	C ₄₀ H ₅₈ O(−H ₂ ?)	547	508	478	12	?
Lycoxanthin	C ₄₀ H ₅₆ O	547	507	473	13	0
Lycophyll	C ₄₀ H ₅₆ O ₂	546	506	472	13	0
Isocarotin= Dehydro-β-carotin	C ₄₀ H ₅₄	543	504	472	12	0
Capsanthin	C ₄₀ H ₅₈ O ₃	542	503		10	1
Capsorubin	C ₄₀ H ₆₀ O ₄	541	503	468	9	2
γ-Carotin	C ₄₀ H ₅₆	533,5	496	463	12	0
Rubixanthin	C ₄₀ H ₅₆ O	533	494	461	12	0
Aphanin	C ₄₀ H ₅₄ O	533	494		?	?
Torulin		531	494	462	?	?
β-Citraurin	C ₃₀ H ₄₀ O ₂	525	490	457	9	1
Bixin (labile Form)	C ₂₆ H ₃₀ O ₄	523,5	489	457	9	2
β-Carotin	C ₄₀ H ₅₆	521	485	450	11	0
Echinenon	C ₄₀ H ₅₆ O(±H ₂)	520	488	450	?	1?
Kryptoxanthin	C ₄₀ H ₅₆ O	518	483	453	11	0
Pectenoxanthin	C ₄₀ H ₅₄ O ₃ (±H ₂)	518	488	454	?	?
Zeaxanthin	C ₄₀ H ₅₆ O ₂	517	482	450	11	0
Cynthiixanthin		517	483	452	?	?
Sulcatoxanthin	C ₄₀ H ₅₂ O ₈	516	482	450	?	?
Petaloxanthin	C ₄₀ H ₅₆ O ₃ (+H ₂ ?)	514,5	481		?	?
Haematoxanthin		1 Bande Max. 513			?	?
Fucoxanthin	C ₄₀ H ₅₆ O ₆ (?)	510	477	445	10?	0
Antheraxanthin	C ₄₀ H ₅₆ O ₃	510	478	445	10	0
α-Carotin	C ₄₀ H ₅₆	509	477		11	0

¹⁾ Die Zugehörigkeit dieses Farbstoffs zur Carotinoidreihe ist unsicher

	Formel	Absorptionsbanden in CS ₂			Anzahl der F	Anzahl der C=O
		1. Bande	2. Bande	3. Bande		
Xanthophyll	C ₄₀ H ₅₆ O ₂	508	475	445	11	0
Penthexanthin	C ₄₀ H ₅₆ O ₅ (±H ₂)	506	474	444	?	?
Flavorhodin		502	472		?	?
Eloxanthin	C ₄₀ H ₅₆ O ₃	502	472	444	?	?
Taraxanthin	C ₄₀ H ₅₆ O ₄	501	469	440	?	0
Violaxanthin	C ₄₀ H ₅₆ O ₄	500,5	469	440	9	0
Glycymerin		1 Bande Max. 495			?	?
Sarcinin		490	460	433	?	?
Flavacin		490	457	424	?	?
Myxoxanthin	C ₄₀ H ₅₄ O	1 Bande Max. 488			12	1
Azafrin	C ₂₇ H ₃₈ O ₄	486	457		7	1
Crocetin (stabile Form)	C ₂₀ H ₂₄ O ₄	482	453		7	2
Chrysanthemaxanthin	C ₄₀ H ₅₆ O ₃	480	451		10	0
Flavoxanthin	C ₄₀ H ₅₆ O ₃	478	447,5	420	10	0
Auroxanthin	C ₄₀ H ₅₆ O ₄	454	423		9	0

nehmbaren Einfluss, und zwar im Sinn einer Violettverschiebung um ca. 10 m μ . So liegt das langwelligste Absorptionsmaximum des Lycopins in CS₂ bei 548 m μ ; der Farbstoff ist offenkettig und besitzt 11 konjugierte und 2 isolierte Doppelbindungen. Durch doppelseitigen Ringschluss entsteht β -Carotin mit 11 konjugierten Doppelbindungen und dem Absorptionsmax. 521 m μ . Rechnen wir dazu den Einfluss von 2 isolierten Doppelbindungen, d. h. 16—18 m μ , so käme man auf 537—539 m μ . Die Rotverschiebung dieser Bande beim Lycopin zur Wellenlänge Max. 548 m μ muss auf die doppelte Ringöffnung zurückgeführt werden.

Der Eintritt von alkoholischen Hydroxylgruppen in Carotinoidmoleküle übt auf die Lage der Absorptionsmaxima meistens einen sehr geringen Einfluss aus, und zwar im Sinn einer Verschiebung nach kürzeren Wellenlängen. So liegen in CS₂ die Maxima der längstwelligsten Absorptionsbanden bei

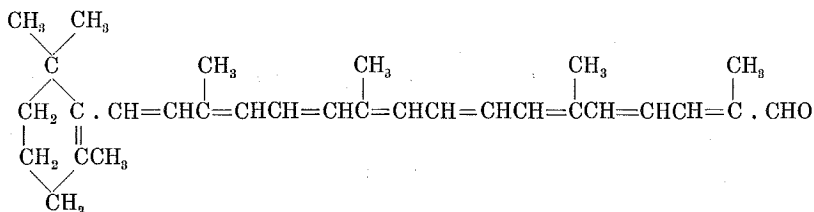
β -Carotin bei 521 m μ	Zeaxanthin (β -Carotin + 2 OH-Gr.) bei 517 m μ
α -Carotin bei 509 m μ	Xanthophyll (α -Carotin + 2 OH-Gr.) bei 508 m μ
Lycopin bei 548 m μ	Lycophyll (Lycopin + 2 OH-Gr.) bei 546 m μ

Sehr bedeutend ist dagegen der Einfluss einer Carbonylgruppe (Keton-, Aldehyd- oder Carboxylgruppe) auf das Absorptionsspektrum, insbesondere wenn sie mit den Kohlenstoffdoppelbindungen in Konjugation steht. Sie führt zu einer Rotverschiebung, die aber von Fall zu Fall verschieden gross sein kann. Ihr Einfluss auf die Verschiebung des Absorptionsmaximums ist

nicht immer genau feststellbar, da durch ihre Einführung oft gleichzeitig Ringöffnung oder Aufspaltung eines Kohlenstoffringes erfolgt, so dass sich zwei Einflüsse überlagern können; eine zweite, in Konjugation auftretende CO-Gruppe übt auf die Lage der Bande einen geringeren Einfluss aus.

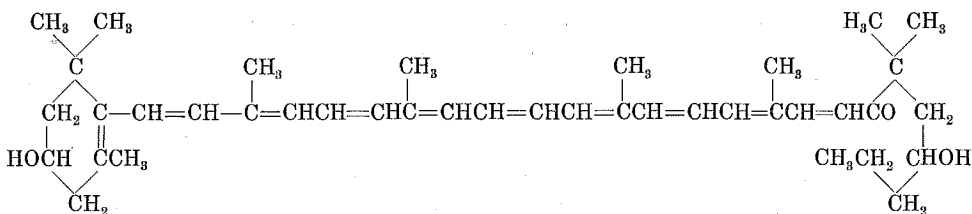
Beispiele:

1. β -Apo-2-carotinal:

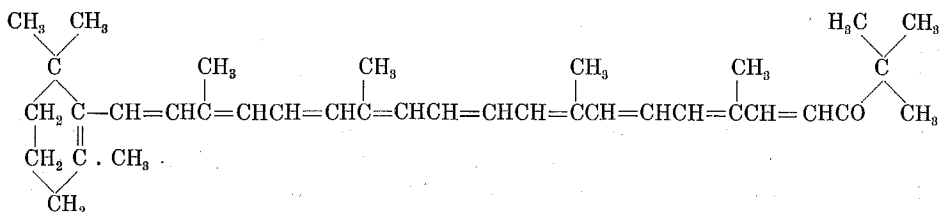


Die 9 konjugierten Kohlenstoffdoppelbindungen würden die Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums bei ca. 480—490 $m\mu$ bedingen. Da sich dieses bei 525 $m\mu$ findet, ist die Differenz der in Konjugation stehenden Aldehydgruppe zuzuschreiben.

2. Capsanthin:

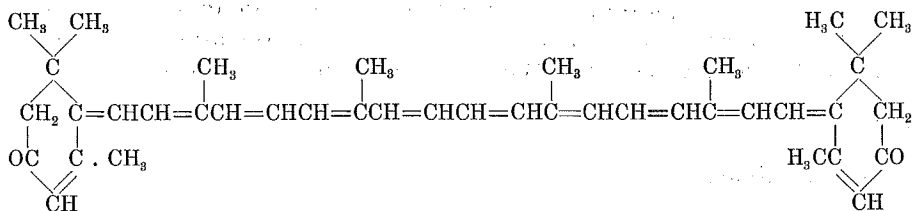


Die 10 konjugierten Kohlenstoffdoppelbindungen allein hätten ein längstwelliges Absorptionsmaximum (in CS_2) bei ca. 500—510 $m\mu$ zur Folge. Da dasjenige des Capsanthins bei 542 $m\mu$ liegt, ist die Differenz dem Einfluss der konjugierten Ketongruppe zuzuschreiben. Durch Synthese aus β -Apo-2-carotinal und Pinacolin haben wir folgenden Farbstoff hergestellt, der das selbe chromophore System wie Capsanthin besitzt:



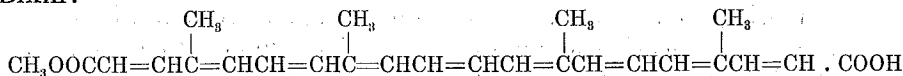
und in Übereinstimmung damit das Absorptionsmaximum bei 543 $m\mu$ hat.

3. Rhodoxanthin:



Die 12 konjugierten Äthylendoppelbindungen würden ein längstwelliges Absorptionsmaximum bei ca. 542 $m\mu$ bedingen. Dasjenige des Rhodoxanthins liegt bei 564 $m\mu$. Hier haben die beiden CO-Gruppen somit eine Rotverschiebung von nur 22 $m\mu$ zur Folge. Der Grund des geringeren Einflusses der Ketogruppen im vorliegenden Fall ist unbekannt.

4. Bixin:

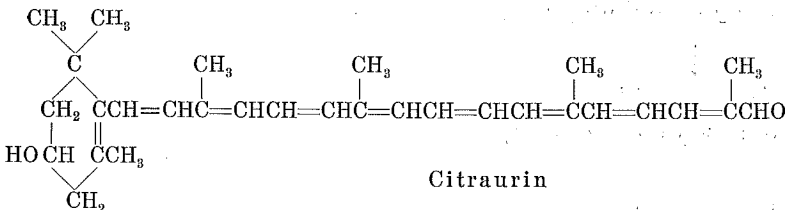
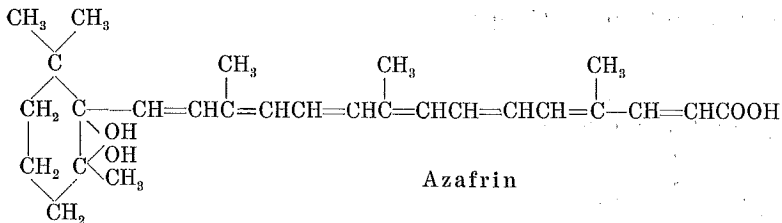
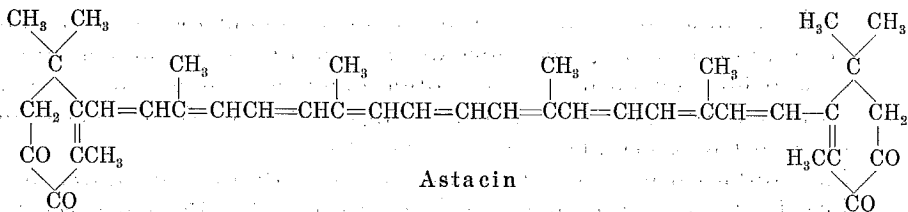


Die 9 konjugierten Kohlenstoffdoppelbindungen allein hätten ein Absorptionsmaximum bei ca. 480—490 $m\mu$ zur Folge. Dasjenige des Bixins (523,5 $m\mu$) weist eine Rotverschiebung von ca. 43—33 $m\mu$ auf, worin sich der Einfluss der konjugierten Carboxylgruppen auswirkt. Vollkommen analoge Verhältnisse liegen beim Azafrin vor (vgl. Tab. 1).

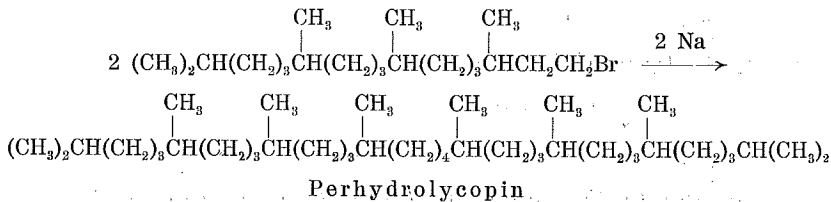
Schliesslich muss bezüglich der Absorptionsspektren der Carotinoide noch betont werden, dass diese auch durch die hier mögliche cis-trans-Konfiguration etwas beeinflusst werden. Die meisten natürlichen Carotinoide sind sehr wahrscheinlich trans-Verbindungen; eine sichere Ausnahme macht das gewöhnliche (labile) Bixin, in dessen Molekül an einer Doppelbindung cis-Konfiguration besteht. Die entsprechende stabile Transform ist das Isobixin. Auch beim Safranfarbstoff Crocetin ist neben der stabilen trans-Form eine in kleineren Mengen vorkommende labile Modifikation bekannt, in welcher an mindestens einer Doppelbindung cis-Anordnung besteht. Die reinen Transformen absorbieren etwas langwelliger als die cis-Verbindungen, was folgende Gegenüberstellung zeigt:

stabiles (trans) Bixin	längstwell. Max. in CS ₂	526,5 $m\mu$
labiles (cis) »	» » »	523,5 $m\mu$
stabiles (trans) Crocetin	» » » CHCl ₃	463 $m\mu$
labiles (cis) »	» » » »	458 $m\mu$

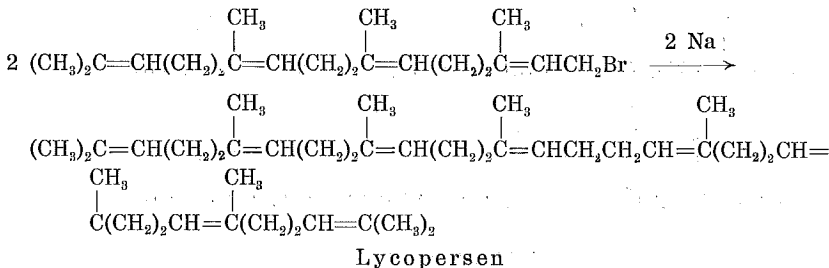
Wenn auch die hier beschriebenen Beziehungen zwischen Konstitution der Carotinoide und ihren Absorptionsspektren weitgehend Gültigkeit haben, so beobachtet man doch ab und zu grössere Abweichungen von der Norm, die mit besonderen Stabilitätsverhältnissen, bzw. einem besonderen Grad von Instabilität zusammenhängen müssen.



Das vollkommen hydrierte Lycopin, Perhydrolycopin, kann durch Reduktion des Tomatenfarbstoffs oder auch synthetisch aus Dihydrophytylbromid mittels einer WURTZ'schen Reaktion dargestellt werden:

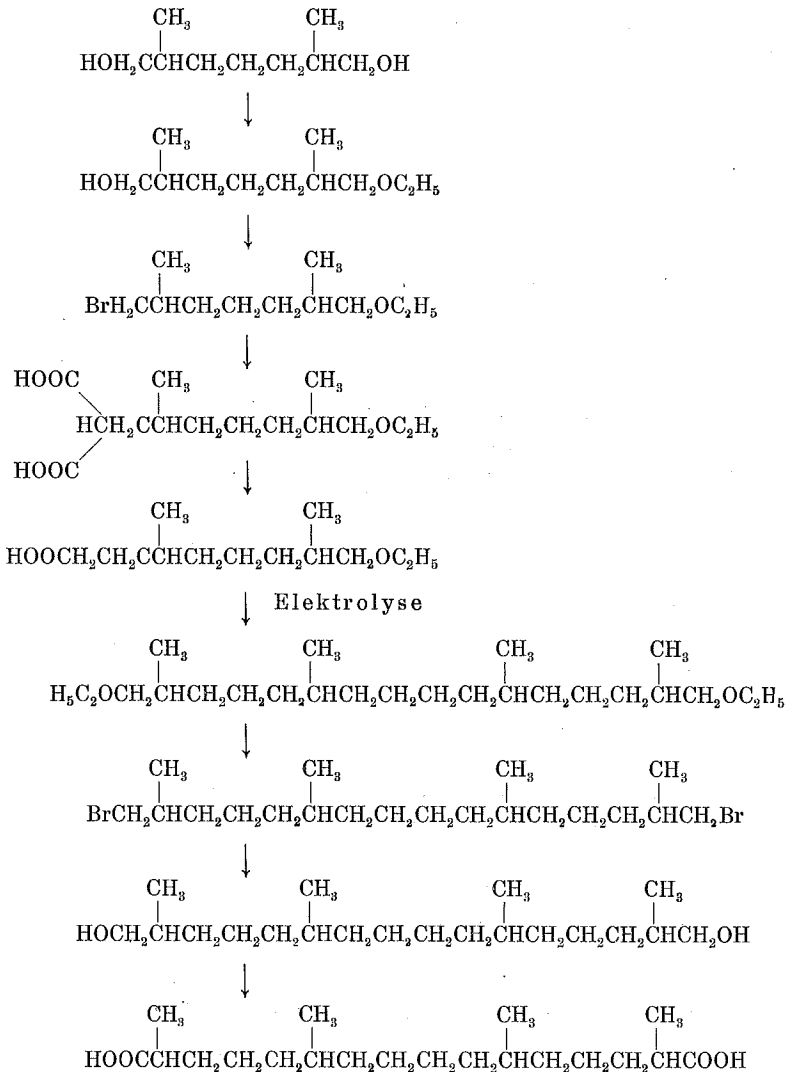


Neuerdings ist es uns gelungen, auch ein partiell hydriertes Lycopin, das Lycopersen, synthetisch aufzubauen, das 8 nichtkonjugierte Doppelbindungen enthält und das höhere Isopren-homologe des Kohlenwasserstoffs Squalen ist. Die Verbindung wurde aus Geranyl-Geranyl-bromid mit Natrium gewonnen:



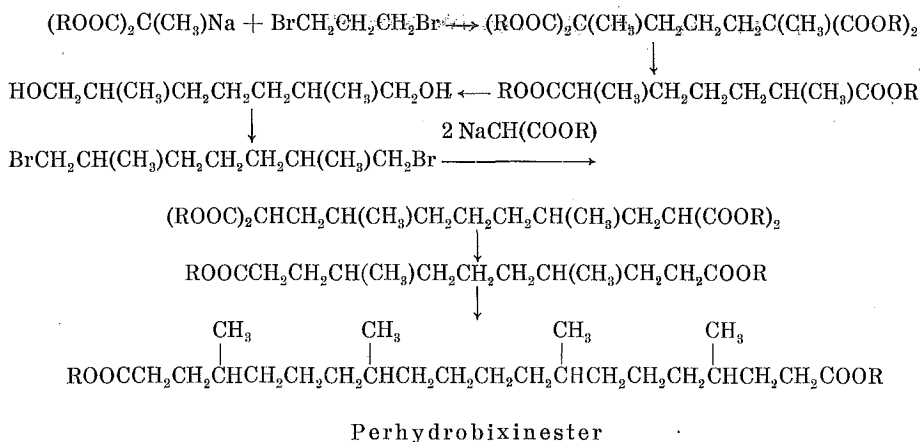
Wie die Konstitution der einzelnen Carotinoide aufgeklärt worden ist, kann hier nicht in allen Details geschildert werden, da dies den Rahmen dieses Aufsatzes weit übersteigen müsste. Es sollen daher nur einige kürzere Hinweise gebracht werden, die das Prinzip veranschaulichen können, nach dem man bei diesen Untersuchungen vorgegangen ist.

Die Konstitutionsformeln des Crocetins und des Bixins sind durch Synthesen ihrer Perhydroverbindungen gesichert worden. Die Perhydrocrocetin-Synthese nahm z. B. folgenden Gang:

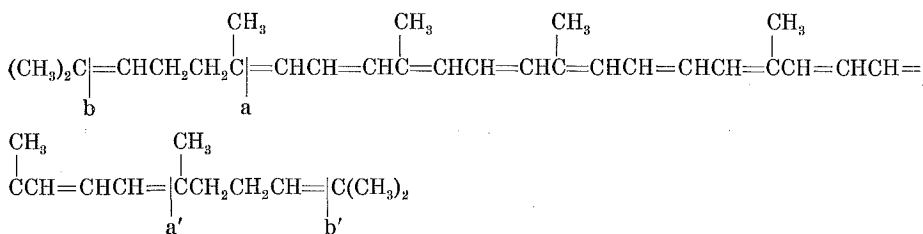


Perhydrocrocetin

In ganz analoger Weise wurde der Perhydro-bixinester synthetisiert:

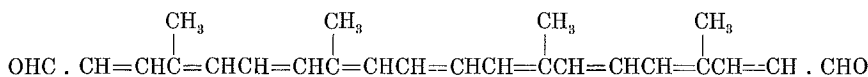


Die Konstitution des Lycopins



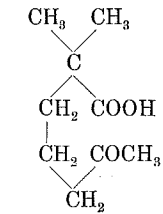
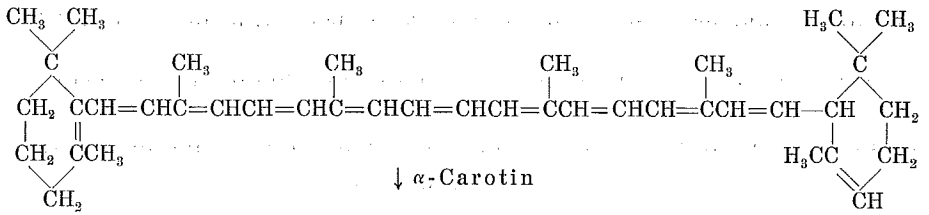
kann man jetzt in einfachster Weise folgendermassen ableiten (es ist allerdings nicht der Weg, den die Forschung zuerst gegangen ist):

Durch geeignete Oxydation des Lycopins lässt sich daraus Bixinaldehyd

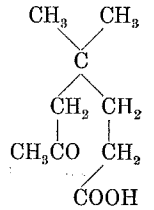


gewinnen, der über das Oxim und Dinitril in stabiles Norbixin übergeführt werden kann. Dadurch ist das Teilstück a-a' der Lycopinmolekel abgeklärt. Die Struktur der beiden Enden der Molekel wird heute durch die Feststellung bewiesen, dass durch Ozonabbau des Lycopins mehr als 1 Mol Aceton erhalten wird. Es bleiben also noch die Teilstücke b-a und b'-a' übrig, die keine andere als die in der Formel gegebene Gestalt besitzen können. Unterstützt wird ihre Formulierung weiterhin durch die Beobachtung, dass beim oxydativen Abbau des Lycopins auch etwas Bernsteinsäure entsteht.

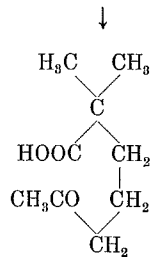
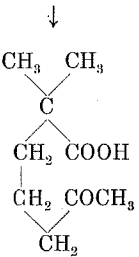
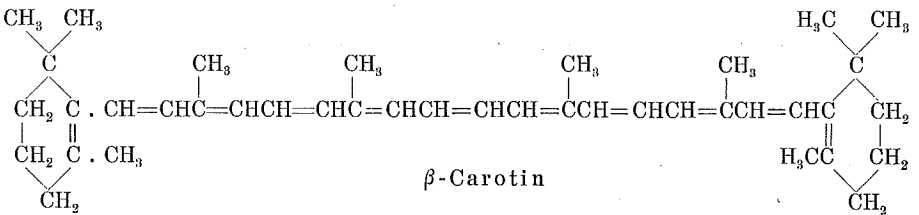
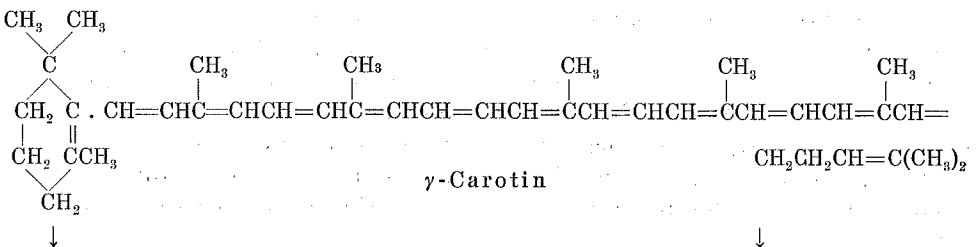
Die Formulierung der 3 Carotine — α-, β- und γ-Carotin — stützt sich zunächst darauf, dass durch Ozonabbau aus α-Carotin Geronsäure und Isogeron-säure gewonnen werden:

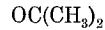
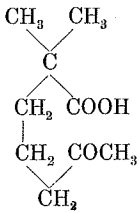


Geronsäure



Isogeronsäure

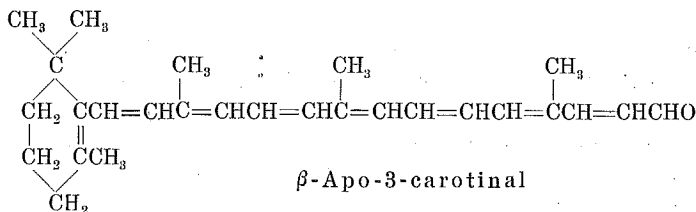
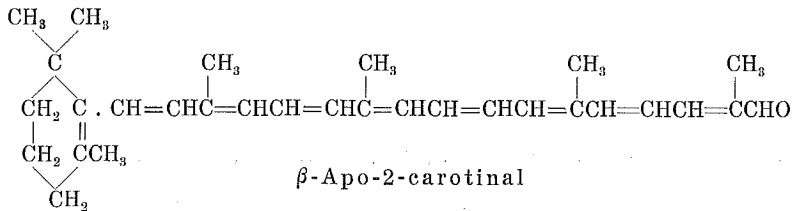
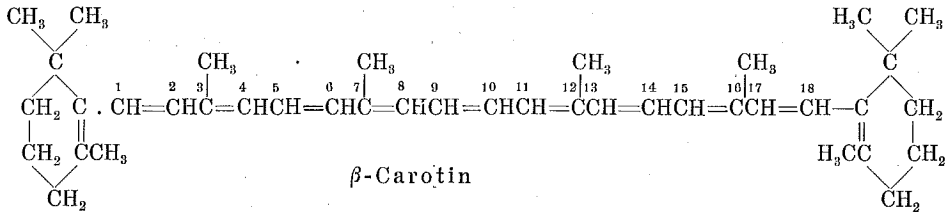
aus β -Carotin nur Geronsäure:und aus γ -Carotin, Geronsäure und Aceton:

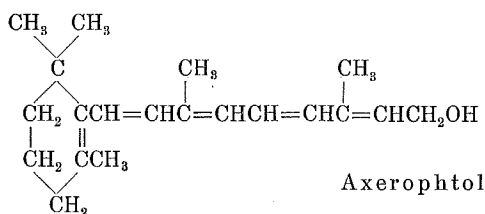
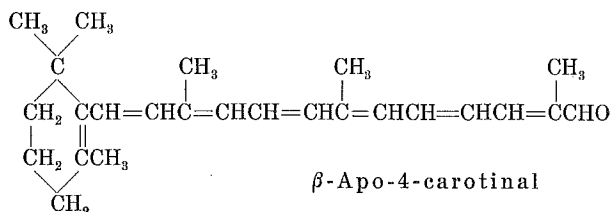


Dadurch sind die Strukturen der beiden Molekel-Enden in den drei Carotinen sichergestellt.

Was die Struktur der Mittelstücke der drei Verbindungen betrifft, erscheint schon aus Analogiegründen ein analoger Bau wie bei den Mittelstücken des Lycopins, Bixins und Crocetins sehr wahrscheinlich. Man kann aber noch weitere Gründe anführen, die für die oben angenommene Verteilung der Methylgruppen im Mittelstück sprechen.

So gelang es, durch stufenweisen Abbau des β -Carotins β -Apo-2-carotinal, β -Apo-3-carotinal und β -Apo-4-carotinal zu isolieren und durch biologischen Abbau bildet sich aus β -Carotin Axerophthol, Vitamin A, dessen Konstitution durch Synthese des Perhydroderivates gesichert ist:





Die Bildung des β -Apo-2-carotinals beweist, dass die C-Atome 17 und 18 in β -Carotin keine CH_3 -Gruppe tragen; aus der Entstehung des β -Apo-3-carotinals ist auf ein Methyl an C 16 zu schliessen; die Formel des β -Apo-4-carotinals lässt erkennen, dass die C-Atome 15 und 14 methyolfrei sind und die Bildung des Axerophptols spricht für die Stellung von Methylgruppen an den C-Atomen 3 und 7. (Axerophptol bildet sich auch aus β -Apo-2-carotinal.)

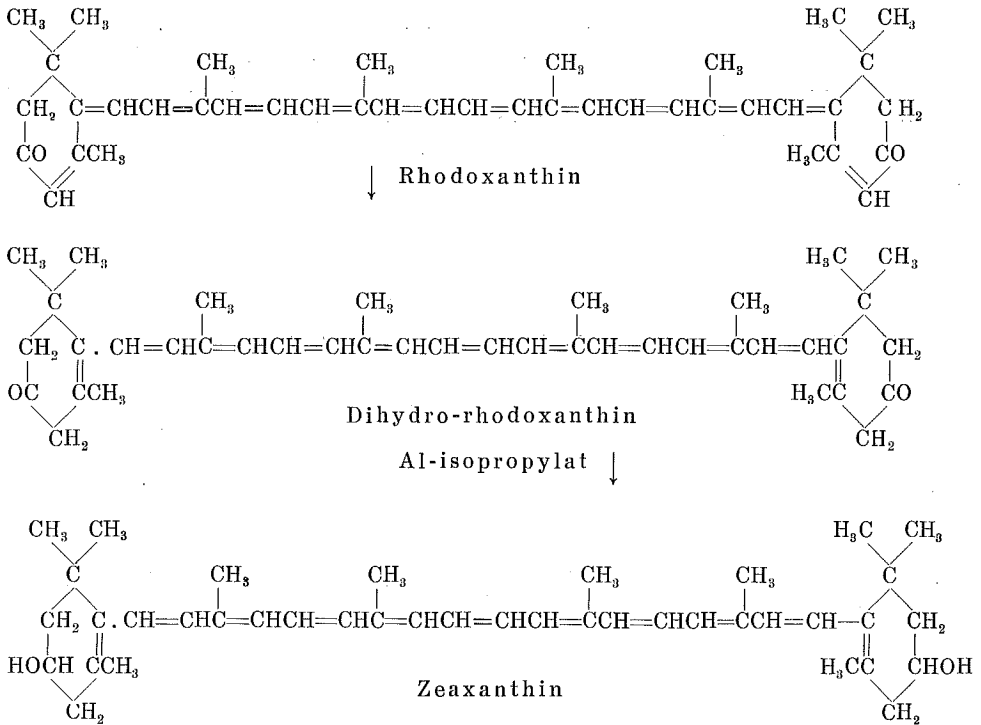
Durch solche und ähnliche Abbaureaktionen ist die Struktur der Carotine eindeutig aufgeklärt worden.

Ich muss es mir versagen, hier darauf einzugehen, wie man zu den Konstitutionsformeln der Oxy-, Oxo- und Methoxy-Derivate der Carotin-Kohlenwasserstoffe gekommen ist; die Wege und Methoden waren von Fall zu Fall verschieden. Dagegen sollen noch einige andere Ausschnitte aus der Chemie der Carotinoide vor Augen geführt und einige Untersuchungen aus der letzten Zeit kurz gestreift werden.

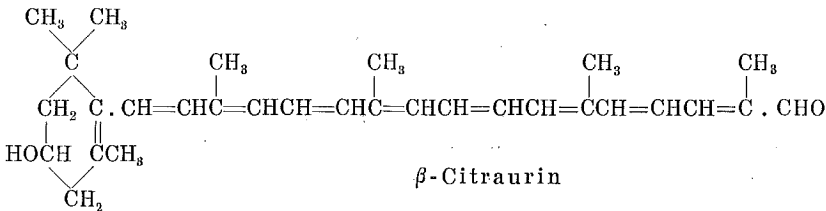
III. Über einige chemische Reaktionen bei Carotinoiden

a) Umwandlung natürlicher Carotinoide ineinander

Während bisher noch kein natürlich auftretendes Pigment der Carotinreihe durch Totalsynthese gewonnen werden konnte, ist es in einigen Fällen gelungen, aus einem der in der Natur auftretenden Farbstoffe ein anderes natürlich vorkommendes Carotinoid zu erhalten. So konnte die Überführung des Rhodoxanthins, des Farbstoffs der Eibenfrüchte, in Zeaxanthin auf folgendem Weg verwirklicht werden:



Durch partiellen oxydativen Abbau des Zeaxanthins (mit Kaliumpermanganat) liess sich β -Citaurin erhalten, ein Aldehyd, der zu gewissen Zeiten in Orangenschalen vorkommt:

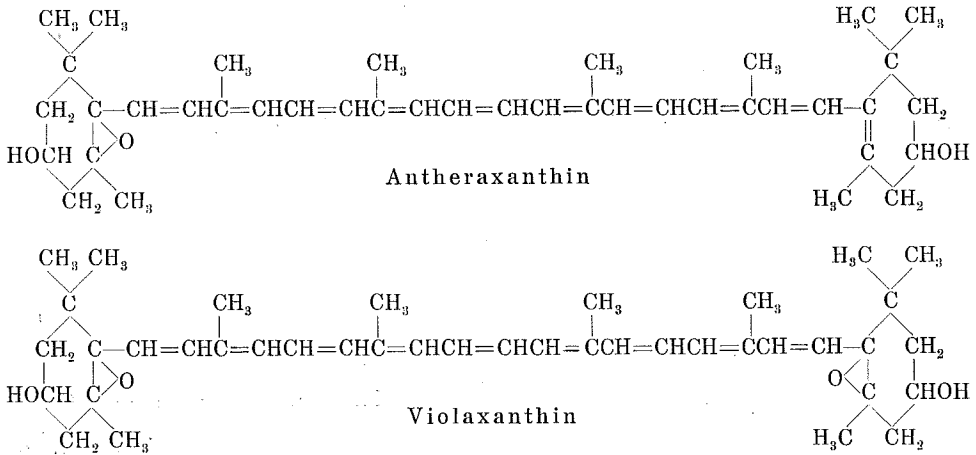


Es ist wahrscheinlich, dass β -Citaurin seine Entstehung in den Orangen einem analogen oxydativen Abbau verdankt, worauf auch die Tatsache hinweist, dass es nur in bestimmtem Reifezustand der Früchte angetroffen wird.

Schliesslich ist schon erwähnt worden, dass Bixin bzw. Norbixin aus Lycopin über den Bixinaldehyd erhalten worden ist, was einen weiteren Fall von Überführung eines natürlichen Pigments dieser Reihe in ein anderes in der Natur vorkommendes Carotinoid darstellt.

Besonders interessante Partialsynthesen verschiedener sauerstoffreicher Carotinoide aus solchen mit weniger Sauerstoffatomen konnten wir kürzlich

mit der Überführung von Zeaxanthin in Antheraxanthin und Violaxanthin durchführen. Sie beruhen auf der Oxydation des Zeaxanthins mit Phtalpersäure, wobei sich nebeneinander das Mono-epoxyd A und das Di-epoxyd B bilden. Ersteres ist mit Antheraxanthin, einem Farbstoff aus den Staubgefäßen von *Lilium tigrinum*, letzteres mit Violaxanthin aus den Blüten von *Viola tricolor* identisch.



Zahlreiche andere Carotinoide (z. B. Xanthophyll, Carotin etc.) lassen sich auf demselben Weg in Epoxyde verwandeln. Über ihre Umwandlung in neue Carotinoidfarbstoffe unter dem Einfluss sehr verdünnter Säuren vergl. nachstehend.

b) Einwirkung von Jod und Säuren auf Carotinoide

Es ist eine bekannte Tatsache, dass alle Carotinoide, mit einer einzigen bisher bekannten Ausnahme, durch wasserfreie starke Säuren in tiefblaue Farbstoffe umgewandelt werden, aus denen sie sich nicht regenerieren lassen. Mit einigen Carotinfarbstoffen, z. B. Azafrin, Violaxanthin, Flavoxanthin und Fucoxanthin tritt diese Reaktion schon bei Verwendung wässriger Mineralsäuren, z. B. 20 % iger Salzsäure, ein. Es besteht allgemein die Auffassung, dass in diesen blauen bis violetten Verbindungen salzartige Derivate von Carotinoiden vorliegen, also sog. Carboniumsalze. Ähnliche Farbreaktionen werden bei der Einwirkung von SbCl_3 und analogen Verbindungen auf Carotinoidlösungen beobachtet.

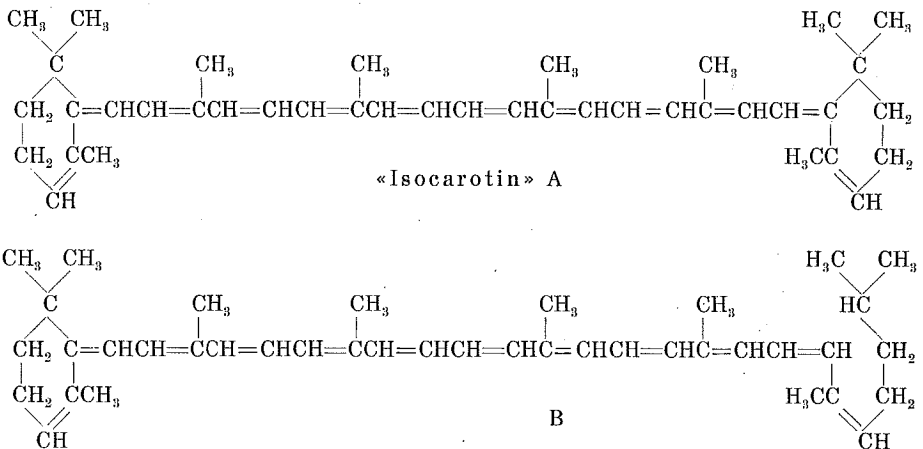
Bis vor kurzem war es in keinem Fall möglich gewesen, die Konstitution einer solchen blauen Substanz aufzuklären. Erst in letzter Zeit haben wir Einblicke in Reaktionen erhalten, die sich bei der Einwirkung verd. Säure auf Carotinoide abspielen. Bevor darauf eingegangen wird, soll eine Reak-

tion des β -Carotins besprochen werden, die in gewissem Sinn Verwandtschaft zu den durch Säuren bewirkten Umsetzungen aufweist und in ihrem Verlauf weitgehend abgeklärt werden konnte.

Die Carotinoide bilden mit Jod Perjodide, die als unlösliche, tiefblauschwarze Niederschläge ausfallen, wenn man zur Lösung des Farbstoffs in Petroläther oder Äther oder Chloroform Jodlösung zusetzt. Aus dem Tetraiodid des β -Carotins liess sich ein neues Pigment, das sog. «Isocarotin», durch Einwirkung von Aceton regenerieren. Die Konstitution des «Isocarotins» konnte aufgeklärt werden. Sie entspricht der nachstehenden Formel und stützt sich auf folgende Beobachtungen:

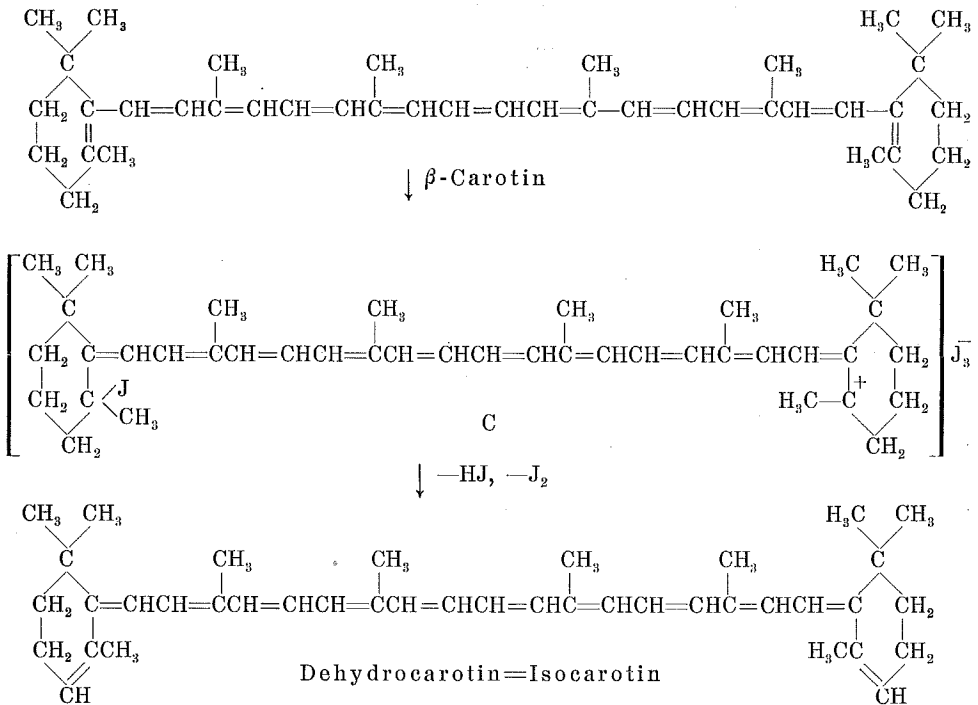
1. Die Bruttoformel des «Isocarotins» ist $C_{40}H_{56}$ oder $C_{40}H_{54}$.
2. Isocarotin enthält 12 Doppelbindungen. Nach der Lage der Absorptionsbanden — die längstwellige liegt in CS_2 gegenüber derjenigen des β -Carotins um ca. 22 $m\mu$ nach Rot verschoben — müssen alle 12 Doppelbindungen des Isocarotins konjugiert sein.
3. Beim Ozonabbau des Isocarotins entstehen weder Geronsäure noch Isogeronsäure.
4. Der Abbau der Verbindung mit $KMnO_4$ führt zu 1,1-Dimethylglutarsäure.
5. Isocarotin hat keine Vitamin-A-Wirkung.

Punkt 4 zeigt, dass im Isocarotin mindestens noch einer der beiden Kohlenstoffringe des β -Carotins enthalten ist. Aus 3 und 5 geht hervor, dass in diesem Ring die Kohlenstoffdoppelbindung nicht die Stellung besitzt, die sie im β -Carotin hat. Auch die Verteilung der beiden ersten Doppelbindungen im α -Jononring und der anschliessenden Seitenkette wie im α -Carotin erscheint nach 3 ausgeschlossen. Daher können die beiden ersten Doppelbindungen im Isocarotin nur die Lage haben, die ihnen in der Formel A zugewiesen sind



An diese beiden ersten Doppelbindungen müssen sich nun 10 weitere in Konjugation anschliessen. Dies führt, wenn man dem Isocarotin die Bruttoformel $C_{40}H_{54}$ zuschreibt, zwangsläufig zum Formelbild A; wäre die Bruttoformel $C_{40}H_{56}$ richtig, so bliebe keine andere Möglichkeit als B übrig. Da aber beim Ozonabbau des Isocarotins weder Isocapronaldehyd noch Isocapronsäure entstehen, kann das Strukturbild B nicht zutreffen und besitzt der Farbstoff Formel A; er ist ein Dehydro-carotin.

Die Entstehung eines Farbstoffs der Struktur A aus dem Tetrajodid des β -Carotins lässt sich nur erklären, wenn man diesem Tetrajodid die nachfolgende Formulierung C zuerteilt:



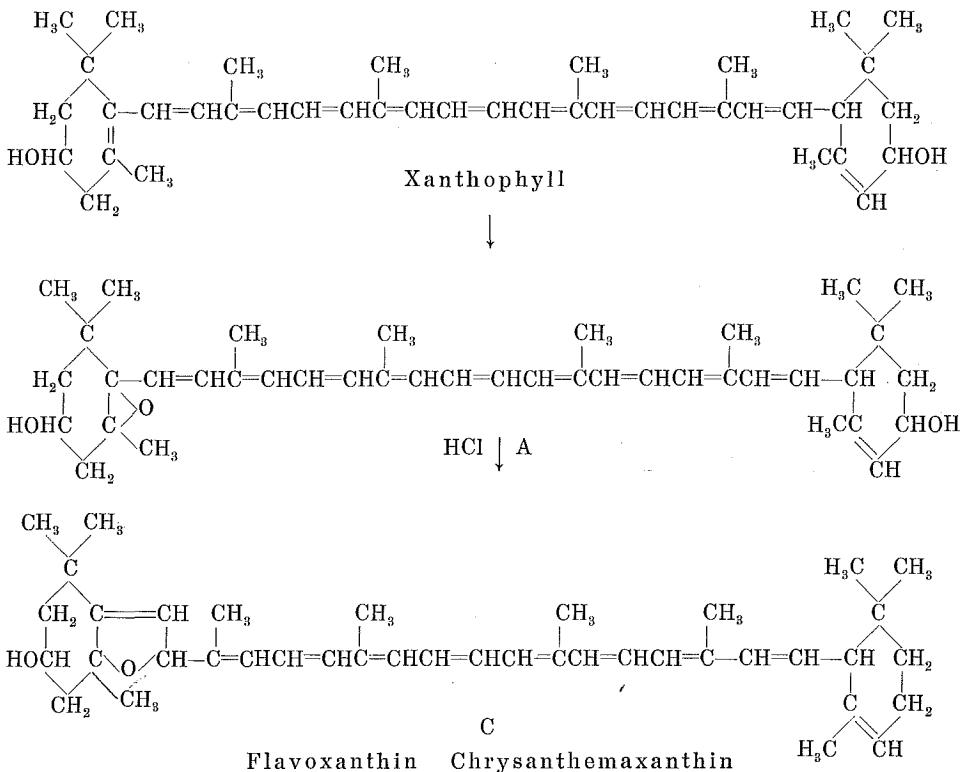
Es handelt sich also um ein Carboniumsalz feststellbarer Struktur, und man wird sich vorzustellen haben, dass andere Carotinoid-perjodide und die blauen Einwirkungsprodukte von Säuren auf Carotinoide analogen Aufbau haben werden.

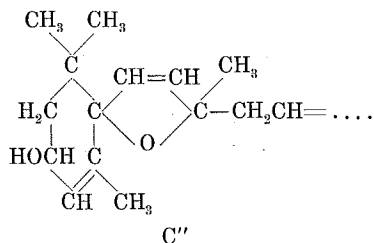
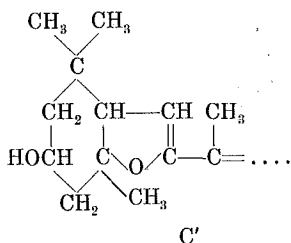
Es wurde weiter oben gesagt, dass sich aus den Einwirkungsprodukten von Mineralsäuren auf Carotinoide bis vor kurzem keine definierten Verbindungen gewinnen liessen. Neuerdings konnten wir aber in einigen Fällen die bei solchen Reaktionen entstehenden neuen Verbindungen in reiner Form fassen. Die Umsetzungen verliefen nur glatt, wenn man die angewandte Säuremenge sehr gering wählte.

So wurde gefunden, dass bei der Einwirkung von 0,2 % iger methanolischer Salzsäure auf Violaxanthin dieses Pigment innerhalb weniger Augenblicke zerstört und in zwei andere Carotinoide umgewandelt wird: Auroxanthin $C_{40}H_{56}O_4$, das neben Violaxanthin in den gelben Stiefmütterchenblüten vorkommt, und Mutatoxanthin $C_{40}H_{56}O_3$, dem man bisher in der Natur nicht begegnete. Ferner bildet sich als drittes Pigment dabei noch Zeaxanthin, das in sehr kleiner Menge neben den beiden anderen Farbstoffen beobachtet wurde. Tieferen Einblick in den Reaktionsmechanismus einer solchen Umsetzung gewann man zuerst bei der folgenden Reaktion.

Aus Xanthophyll wurde durch Einwirkung von Phtalpersäure das Oxyd A erhalten, eine krystallisierte, einheitliche Verbindung. Behandelt man diese mit Chloroform, das einige Zeit gestanden hatte, so sind die in diesem Chloroform vorhandenen Spuren von Chlorwasserstoff ausreichend, um das Xanthophylloxid innerhalb einiger Minuten völlig umzuwandeln.

Dabei bilden sich zwei andere Carotinoidpigmente, die auch in Pflanzen vorkommen, das Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin. Da beide die Zusammensetzung $C_{40}H_{56}O_3$ haben, 2 Hydroxyle und 1 ätherartig gebundenes Sauerstoffatom besitzen, so kommt ihnen wahrscheinlich die Struktur C (weniger wahrscheinlich C', C'') zu. Sie haben sich aus dem Xanthophylloxid A gebildet:





Der Unterschied zwischen Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin muss einen sterischen Grund haben: es handelt sich vermutlich um cis-trans-Isomerie, bedingt durch verschiedene Stellung der beiden O-Atome am Ring links (Formel C).

Diese glatt verlaufende Überführung des Xanthophylls in Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin *in vitro* ist auch deswegen von Interesse, weil sie zeigt, wie die letzteren beiden Farbstoffe *in vivo*, in der Pflanze, entstehen werden. Es ist derselbe Weg, der hier im synthetischen Versuch besprochen wurde: zuerst Oxydation des Xanthophylls zum Oxyd (A) und hierauf Umwandlung des letzteren durch Einwirkung einer Pflanzensäure in Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin. Bezeichnenderweise kommen die beiden letzteren Pigmente in der Pflanze häufig zusammen vor; ihre Trennung gelingt durch chromatographische Analyse, indem Flavoxanthin etwas stärker als Chrysanthemaxanthin adsorbiert wird. — Auch die oben erwähnte Bildung des Auroxanthins aus Violaxanthin unter dem Einfluss verdünnter Säure wird sich vermutlich in der Pflanzenzelle abspielen. Zum ersten Mal gewinnt man so einige Einblicke in die Vorgänge, die zur Bildung natürlicher Carotinoide in den Pflanzen führen.

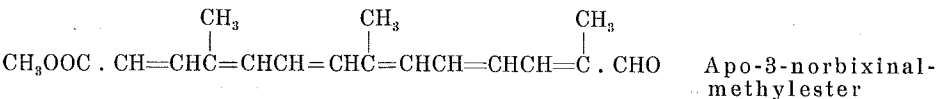
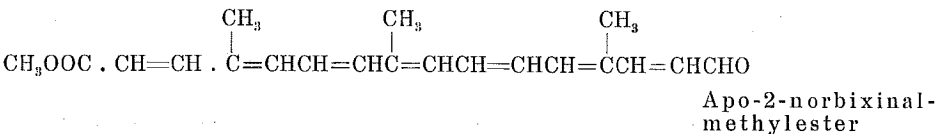
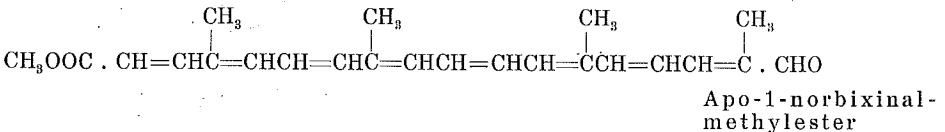
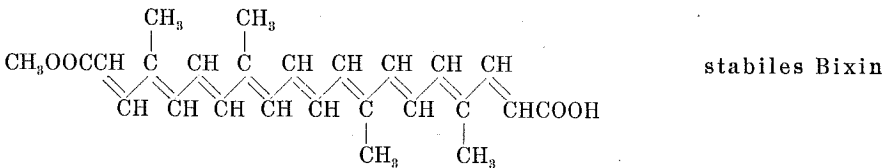
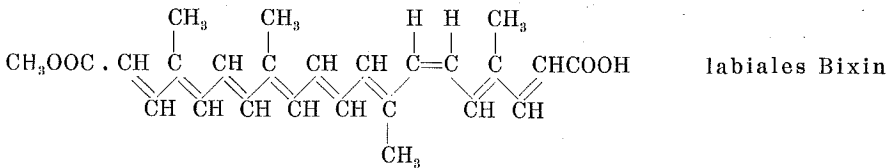
c) Die Frage der Starrheit der Polyenstruktur der Carotinoide

Von verschiedenen Seiten²⁾ ist wiederholt die Frage aufgeworfen worden, ob die konjugierten Aethylendoppelbindungen wirklich eine fixierte, starre Lage besitzen oder ob die Elektronenanordnung über die ganze Kette mehr oder weniger gleichmässig verteilt («verschmiert») sei, was man auch, ähnlich wie beim Benzol, als «fliessende» Doppelbindungen bezeichnen könnte.

Gegen die letztere Auffassung spricht m. E. eindeutig die Tatsache der Existenz zweier cis-trans isomerer Formen beim Bixin und Crocetin. Die eine der beiden isomeren Formen ist jeweils labil und kann durch Spuren Jod — wie andere labile cis-Verbindungen — in die stabile trans-Form umgelagert werden. Im Falle des Bixins ist es auch gelungen, festzustellen, an welcher Stelle der Molekel die cis-Anordnung besteht.

²⁾ LENNARD-JONES, Proc. Roy. Soc. (London) [A] 158, 280 (1936).

Oxydiert man nämlich einerseits das labile cis-Bixin, andererseits stabiles trans-Bixin mit Kaliumpermanganat, so erhält man aus den beiden Isomeren je einen Apo-1-norbixinal-methylester, die sich nach Schmelzpunkten und Absorptionsspektren verschieden erweisen; dagegen sind die aus beiden isomeren Bixinen gleichzeitig entstandenen Apo-3-norbixinal-methylester identisch. Schliesslich bilden sich bei der Oxydation aus den beiden isomeren Bixinen auch je ein Apo-2-norbixinal-methylester, deren Verschiedenheit sehr wahrscheinlich ist; die Frage der Verschiedenheit oder Identität dieser beiden Verbindungen liess sich deswegen nicht ebenso sicher wie bei den anderen beiden Paaren von Abbauprodukten entscheiden, weil die Apo-2-norbixinal-methylester nur in Form der Oxime krystallisiert werden konnten. Aus den geschilderten Tatsachen geht hervor, dass die Isomerie der beiden Bixine höchst wahrscheinlich auf verschiedener konfigurativer Ausbildung an derjenigen Doppelbindung beruht, die von der unveresterten Carbonylgruppe gerechnet, die dritte in der Kette ist; im Hinblick auf die nicht ganz gesicherte Verschiedenheit der Apo-2-norbixinal-methylester käme evtl. noch cis-trans-Isomerie in Frage, die durch verschiedene Anordnung an der zweiten Doppelbindung bedingt wäre.



Neuerdings haben L. ZECHMEISTER und einige andere Autoren eine Reihe von Abhandlungen veröffentlicht, in denen beschrieben wird, dass viele natürliche Carotinoide, die ihrer Konfiguration nach als durchgehende trans-Verbindungen aufgefasst werden müssen, durch Erhitzen oder Belichten oder Einwirkung von Jod oder Einwirkung von Säuren in zahlreiche cis-trans-isomere Formen umgelagert werden können³⁾. Da die meisten dieser neuen «Isomeren» aber nicht rein isoliert und bezüglich ihrer Konstitution überhaupt nicht untersucht wurden, muss die Frage zunächst offen bleiben, ob sich die Auffassung von der cis-trans-Isomerie dieser Produkte aufrecht erhalten lassen wird.

IV. Verbreitung der Carotinoide in der Natur

Den Schluss dieses Aufsatzes möge eine kurze Übersicht über das Vorkommen von Carotinoiden im Tier- und Pflanzenreich bilden. Diese Übersicht ist unvollständig und soll lediglich ein ungefähres Bild der Sachlage vermitteln. Bei denjenigen Pigmenten, die allgemeine, grosse Verbreitung haben, werden die einzelnen Vorkommen nicht namentlich aufgeführt.

1) γ -Carotin	}	verbreitet im Pflanzen- und Tierreich.
2) β -Carotin		
3) α -Carotin		
4) Lycopin		verbreitet im Pflanzenreich.
5) Xanthophyll		verbreitet im Pflanzen- und Tierreich.
6) Zeaxanthin		„ „ „ „ „
7) Flavoxanthin		z. B. in den Blüten des Löwenzahns, von <i>Viola tricolor</i> und <i>Ranunculus acer</i> .
8) Violaxanthin		verbreitet im Pflanzenreich, besonders reichlich in Blüten von gelben Stiefmütterchen (<i>Viola tricolor</i>).
9) Taraxanthin		angeblich in Blüten von <i>Taraxacum officinalis</i> , von <i>Ranunculus</i> -Arten, von <i>Tussilago farfara</i> , in Ginsterblüten.
10) Kryptoxanthin		<i>Physalis</i> -arten (Kelche und Beeren), in den Früchten von <i>Carica papaya</i> , in <i>Paprica</i> (Fruchthaut), in Orangenschalen usw.
11) Rubixanthin		in den Früchten von Rosenarten (<i>Rosa canina</i> , <i>R. damascena</i> , <i>R. rubiginosa</i> u. a.).
12) Rhodoxanthin		<i>Taxus baccata</i> (Arillus), <i>Aloe vera</i> (Blüten).

³⁾ Zusammenfassung: L. ZECHMEISTER, Chem. Reviews 34, 267 (1944).

- | | | |
|------------------------------|---|--|
| 13) Capsanthin | } | in Paprica (Früchten und Kelchblättern). |
| 14) Capsorubin | | |
| 15) Lycoxanthin | } | in Tomaten. |
| 16) Lycophyll | | |
| 17) Crocetin | | |
| | | in Safran (Crocusarten), Blüten von <i>Jasminum sambae</i> , <i>Nycanthes arbortristes</i> , <i>Fabiana indica</i> , <i>Verbascum Thapsus</i> , Früchten von <i>Gardenia</i> -Arten. |
| 18) Bixin | | in <i>Bixa orellana</i> (Arillus). |
| 19) Azafrin | | in <i>Escobea scabrifolia</i> und <i>E. linearis</i> (Wurzel, Stengel). |
| 20) Antheraxanthin | | in den Antheridien von <i>Lilium tigrinum</i> . |
| 21) Auroxanthin | | in den Blüten der gelben Stiefmütterchen (<i>Viola tricolor</i>). |
| 22) Chrysanthema-
xanthin | | in Blüten von Chrysanthemem und von Besen-
ginster. |
| 23) β -Citraurin | | in Orangenschalen. |
| 24) Petaloxanthin | | in Blüten von <i>Cucurbita pepo</i> . |
| 25) Eloxanthin | | in Blättern des Laichkrautes (<i>Elodea canadensis</i>). |
| 26) Fucoxanthin | | in Braunalgen (<i>Fucus</i> -Arten). |
| 27) Aphanin | } | in der Blaualge <i>Aphanizomenon flos-aquae</i> . |
| 28) Aphanicin | | |
| 29) Aphanizophyll | | |
| 30) Flavacin | | |
| 31) Rhodoviolasein | } | in Purpurbakterien (<i>Rhodovibrio</i> - und <i>Thiocystis</i> -
Arten). |
| 32) Rhodopin | | |
| 33) Rhodopurpurin | | |
| 34) Rhodovibrin | | |
| 35) Flavorhodin | | |
| 36) Torularhodin | } | in roten Hefen (<i>Torula</i> -Arten). |
| 37) Torulin | | |
| 38) Sarcinin | | in <i>Sarcina lutea</i> (Mikroorg.). |
| 39) Leprolin | | in säurefesten Bakterien eines Leprakranken. |
| 40) Haematoxanthin | | aus Dauersporen von <i>Haematococcus pluvialis</i> . |
| 41) Astaxanthin | | verbreitet im Tierreich, besonders bei Crustaceen,
auch in Süßwasseralgen. |
| 42) Astacin | | entsteht aus Astaxanthin durch Luftoxydation. |
| 43) Pectenoxanthin | | in den Geschlechtsorganen der St. Jaques-Muschel
(<i>Pecten maximus</i>). |

- | | | |
|-----------------------|---|---|
| 44) Echininon | | in Geschlechtsdrüsen von Seeigeln (<i>Echinus ex-</i>
<i>culentus</i>). |
| 45) Pentaxanthin | | aus Seeigeln. |
| 46) Sulcatoxin | | in <i>Anemonia sulcata</i> . |
| 47) Actinioerythrin | | in der Meeresanemone <i>Actinia equina</i> . |
| 48) Cynthiaxanthin | | in einer Ascidienart (<i>Haloxynthia papilosa</i>). |
| 49) Glycyamarin | | in den Geschlechtsorganen der Muschel <i>Pec-</i>
<i>tunculus glycymeris</i> . |
| 50) Kanariensexantho- | } | in Vogelfedern. |
| phyll | | |
| 51) Picofulvin | | |

Mittelwerte der Globalstrahlung in Zürich

Von

CHR. THAMS (Locarno-Monti)

(Aus der Schweiz. Meteorologischen Zentralanstalt)

(Mit 2 Abbildungen im Text)

I. Einleitung

In einer in den «Bioklimatischen Beiblättern der Meteorologischen Zeitschrift» erschienenen Arbeit macht ANDERS ÅNGSTRÖM (1) die Anregung, die langjährigen Registrierungen der Sonnenscheindauer zur Berechnung der Strahlung zu benutzen. Dies ist vornehmlich aus zwei Gründen geboten: Einmal sind die Beobachtungsreihen der meist nur mit recht komplizierten Apparaten durchführbaren Strahlungsmessungen relativ kurz, zum andern liegen nur von wenigen Stationen Messungen vor.

Es handelt sich im wesentlichen um drei Strahlungsströme, die von ÅNGSTRÖM zur Berechnung empfohlen werden: 1. die direkte Sonnenstrahlung, 2. die Strahlung von Sonne + Himmel, die sogenannte Globalstrahlung und 3. die helle Strahlung oder die Belichtung.

1. Die Tagessumme der direkten Sonnenstrahlung (J_R) lässt sich nach folgender einfachen Formel berechnen:

$$I_R = I_0 R$$