

C A R O T I N O I D O K A U T O X I D Á C I O J A

doktori disszertáció

írta
Schneider Gyula

S z e g e d

1959.



Diss. B 491



T a r t a l o m

	oldal
Elméleti rész	1
Kísérleti eredmények	24
β -carotin autoxidációja	
β -Kryptoxanthin --"	
α -carotin --"	
Zeaxanthin --"	
Összefoglalás	40
Kísérleti rész	42
Irodalom	67
Táblázatok	70

E l m é l e t i r é s z

Tapasztalati tény, hogy a polién festékek sorába tartozó carotinoidok rendkívül érzékenyek oxigénnel szemben. Ezzel az érzékenységgel magyarázható a carotinoidok autoxidábilis volta. Az autoxidáció során a festék kettőskötésű rendszere oxigént köt meg, melyet egyidejű elszíntelenedés kísér. A carotinoidok autoxidációja mind homogén oldatban, mind heterogén kristályos fázisban lejátszódó folyamat. Korábban vizsgálták a kristályos carotinoidok oxigénfelvevő képességét, és megállapították, hogy a kristályos, színes carotinoid festék levegővel való érintkezés során fokozatosan elszíntelenedik, amorf halmozállapotúvá válik és súlya megnövekszik. Analitikai meghatározások azt mutatták, hogy a kettőskötések sorra oxigént kötöttek meg, a keletkezett színtelen termék azonban korántsem mutatkozott egységesnek. Willstätter és Nieg / 1 / vizsgálta a Xanthophyll, Willstätter és Escher / 2 / a β -carotin és Lycopin, Cholnoky / 3 / a Capsanthin autoxidációját szilárd fázisban. Kísérleteik során megállapították, hogy azon kívül, hogy az illető vizsgált carotinoid festék oxigént köt meg, a molekulában további oxidáció eredményeként láncszakadásnak is be kellett következnie. Cholnoky / 3 / vizsgálata alapján a Capsanthin minden

esetben felveszi a tisz telítetlen kötésnek megfelelő oxigént, azonban az autoxidációs folyamat itt nem áll meg, hanem a Capsanthin-oxid, amely hőfehér, táblás kristályos anyag, további oxigénfelvétellel kisebb molekulájú vegyületekre esik szét, szemelláthatólag amorf porrá alakul át, amely analízise során a C, H, O, mennyisége nem egyezik meg a súlygyarapodással számított C,H,O, mennyiségével.

Homogén fázisban lejátszódó autoxidációs folyamatot a carotincid festék szerves oldószeres oldatában lehetett vizsgálni. Az autoxidáció folyamatának előrehaladását az illető oldat elszíntelenedésével lehetett követni. Az autoxidációs folyamat sebességét illetően eltérőek az irodalmi eredmények. Általánosan közös az a nézet, hogy a teljesen tiszta, kromatográfiásan egységes festék nehezebben autoxidálható, mint a szennyezett, nem analitikai tisztaságú carotincid készítmény. Ez azonban csak az oxidáció beindulásáig igaz, mert a valamelyest oxidálódott készítmény azután rohamosan alakul át, melyet az elszíntelenedés időbeli változásával mérhetünk. Ez érvényes mind a homogén, mind a heterogén fázisban lejátszódó autoxidációs folyamatra. Az oldatban lejátszódó folyamat sebességét először E. Baur / 4 / vizsgálta, és megállapította, hogy az autoxidáció sebessége nem monoton függvénye az időnek, hanem kezdetben lassú, indukciós szakaszon megy

át, majd rohamosan megnövekszik, és az autoxidáció befejeztével ismét lelassuló folyamattá válik. Az első, kevésbé meredek szakasza a sebességi függvénynek mutatja, hogy a folyamat autókatalitikus módon gyorsul fel. Ez a sebességfüggvény mutatta indukciós folyamat elmarad akkor, ha a vizsgált készítmény nem volt tiszta, vagy a vizsgált carotinoid festék előzőleg levegőn állt. / I.sz. ábra./

Levegőn állva hagyott carotinoid festék, ha teljesen tiszta készítmény volt, látszólag nem változik, azonban valamilyen semleges gázzal, nitrogén, vagy széndioxiddal töltött fiolában lezárva lassan elhalványul a színe. A jelenség magyarázatát az adszorptívan kötött oxigénnel adhatjuk meg, amely csak lassan végzi el oxidációs munkáját. Ez a jelenség régen ismert a carotinoidokkal való dolgozásnál, ezért az adszorptívan kötött oxigént mindig gondosan el kell távolítani. Ennek a legegyszerűbb módja az, hogy nagyteljesítményű vákuumpumpával lessivatjuk a carotinoid kristályokat, mielőtt semleges gázzal töltött fiolában lezárjuk. Ezek a megfigyelések mind azt mutatják, hogy a carotinoidok még a levegő oxigénjével szemben sem stabilisak, hanem hosszabb, rövidebb idő alatt, a festék tisztasági fokától függően, mind homogén, mind kristályos állapotban átalakulást szenvednek.

A carotinoidok levegővel szemben mutatott érzékenysége régi tapasztalati tény. A jelenségre való utalást a legrégebbi carotin munkákban megtalálhatjuk. Kevés utalást lehet azonban az autoxidációs folyamat lefutásának módjára találni. Vizsgálatokat és adatokat arra vonatkozóan, hogy valamilyen carotinoid festék autoxidációja milyen közbenső termékeken keresztül, milyen mechanizmus szerint megy végbe, csak hiányosan tárgyal az irodalom. Leovich és Mattill /41/ szerint a carotinoidok kettőskötésű rendszere adszorptívan köti meg az oxigént, melyet vagy tovább ad és könnyen lejátszódó oxidációs mellékfolyamatot segít elő, vagy pedig maga oxidálódik kisebb molekulásulú vegyületekké.

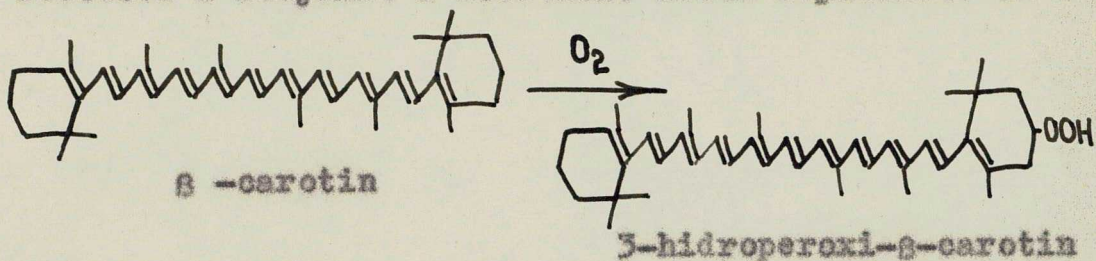
E.C.C. Baly /5/ foglalkozott a levegő hatására végbemenő autoxidációs folyamattal. β -carotin acetonos oldatát levegőn állni hagyta, és azt tapasztalta, hogy egy bizonyos idő után a β -carotin átalakult Xanthophillá .

A.J.Ewant /6/ megosinálta a folyamat fordítottját, amikor a Xanthophillt, amelynek igen rossz a benzinben való oldékonysága, benzinben oldhatóvá tette. Ezek a munkák az 1930-as évek előtt készültek, amikor a carotinoidok elválasztása nem volt korántsem tökéletes. Általános értelemben használták a carotin nevet a petroléterben oldódó festékre, amelyről ma már jól tudjuk, hogy nem egységes. Azt a festéket, amely petroléterben rosszul, metilalkoholban jól oldódik, Xanthophillnak hívták. Ez utóbbit a zöld levélből lehet izolálni, amely szintén

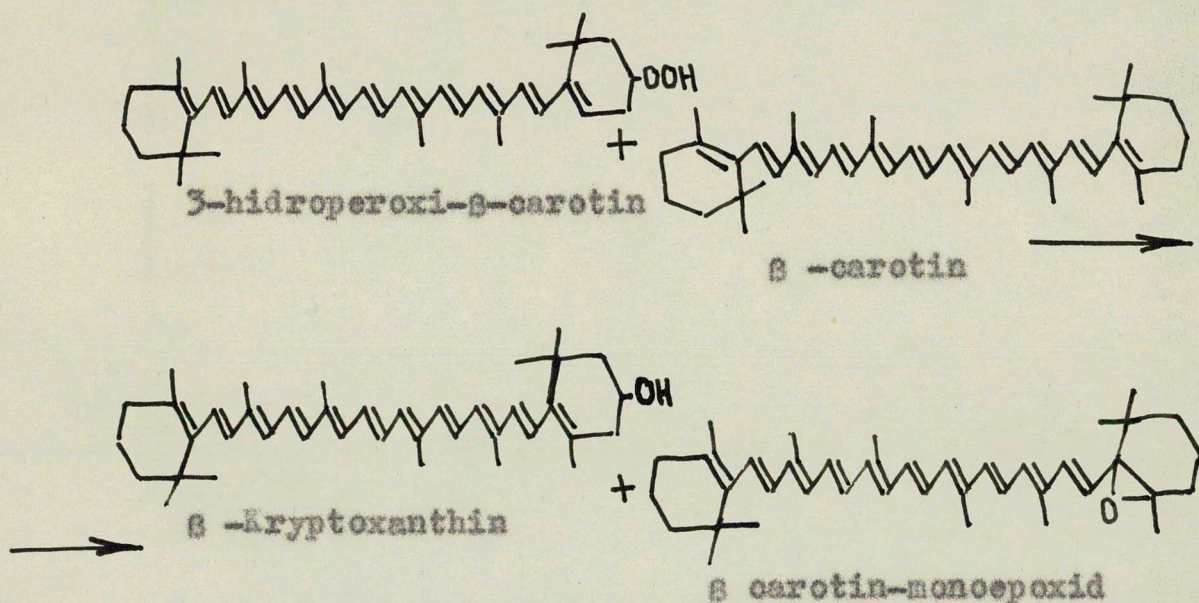
nem egységes vegyület. Autoxidáció során a β -
-carotin kétségtelenül átalakulást szenved, oldé-
konysága megváltozik. Megváltozott oldékonysági tu-
lajdonságai a Xanthophyllhoz teszik hasonlóvá. Azon-
ban ennek a Xanthophyllhez hasonló tulajdonságu
reakcióelegynek a közelebbi analizise azt mutatta,
hogy itt a β -carotin lebomlási termékei vannak je-
len. Ma a Xanthophyll alatt a 3,3' -dioxi- α carotint
értjük. /Karrer után/. E.C.C. Baly munkájában a
Xanthophyllé való átalakulást az akkori értelemben
szabad elfogadni, amikor a Xanthophyll név gyűjtő-
fogalmat jelentett.

A hidroxilálódási elmélet egy újabb
felvetői voltak Bodea és munkatársai. 1956-tól kezd -
ve foglalkoztak a carotinoidek autoxidációjával. / 7,
8, 9 , 10 /Elméletet állítottak fel az autoxidációs
folyamat lefutására vonatkozóan, melyet kísérletileg
is igazolni próbáltak. Megvizsgálták sorra az α - és β -
- carotin, β - Kryptoxanthin és α - Kryptoxanthin, va-
lamint Zeaxanthin és Lutein autoxidációját. Elméle-
tük szerint az autoxidációs folyamatban résztvevő le-
vegő oxigénjének elsődleges támadáspontja a jonon gyü-
rűn van. A reakció nem a jonon gyűrűben jelenlévő
kettőskötésen következik be, hanem a kettőskötéssel
 α helyzetben az α -jonon gyűrű esetében, illetve β
helyzetben a β -jonon gyűrűben úgy, hogy az itt lévő
szén atom az elsődleges támadáspont. Az α illetve β
jonon gyűrűben lévő 3-as szénatomon , amennyiben

Hidrogénen kívül más atomot, vagy atomcsoportot nem tartalmaz, egy molekula oxigén kötődik meg úgy, hogy a hidrogénnel egy hidroperoxidot képez. A β -carotin esetében a folyamat a következő módon képzelhető el :

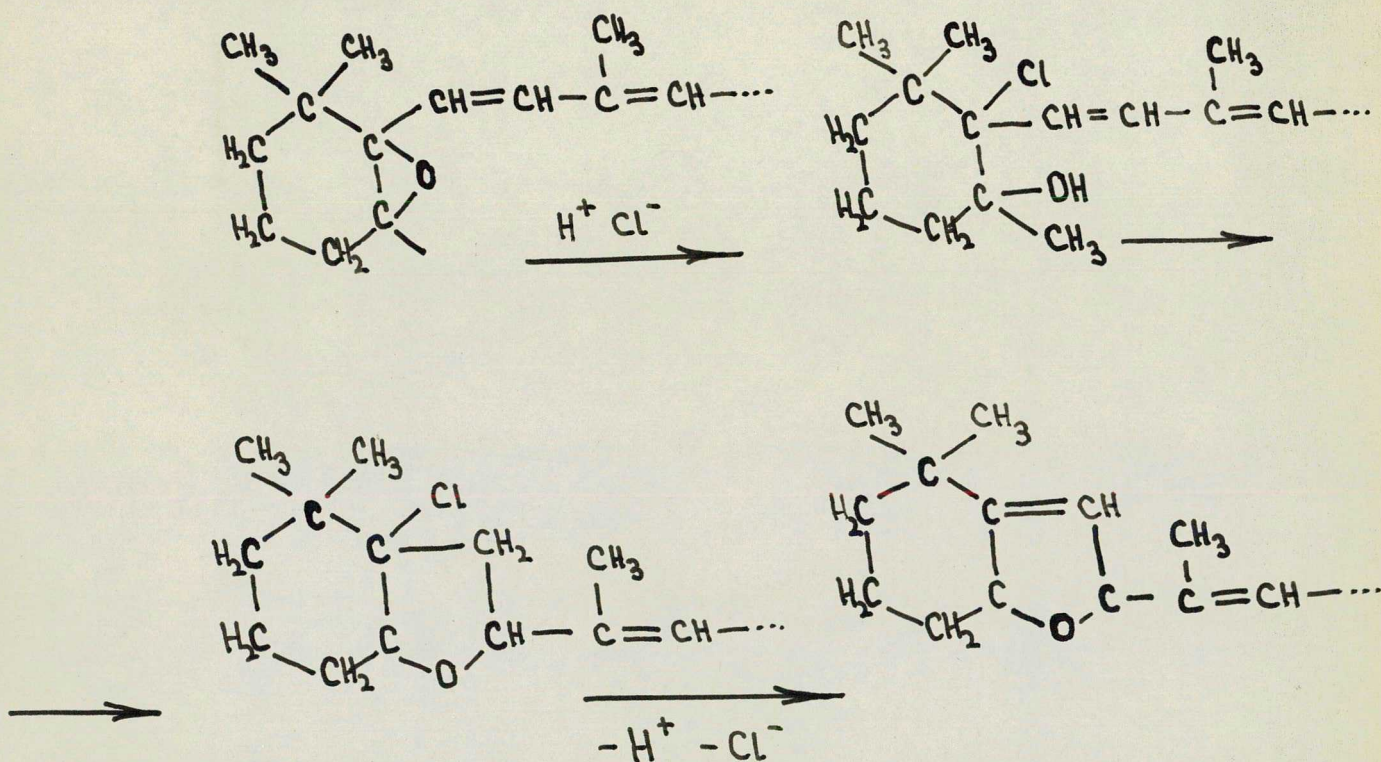


A hipotetikus hidroperoxid nem stabilis, hanem lead egy atom oxigént, melyet egy másik β -carotin molekula vesz fel, és epoxid formában megköti. A folyamat ezen további lépései a következők :

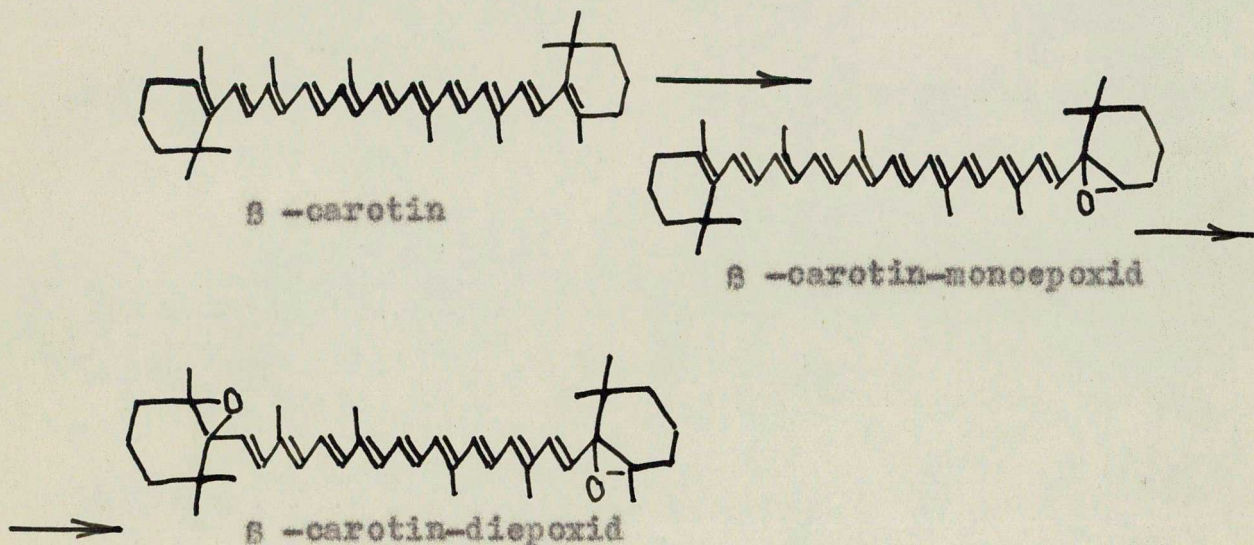


Az oxigén molekula beépülésével keletkezett 3-hidroperoxi- β -carotin bomlásából keletkezik a 3-as szénatomon hidroxilálódott 3-oxi- β -carotin, a β -Kryptoxanthin, valamint az atomos oxigén által megtámadott β -carotin molekulából a β -carotin-monoepoxid.

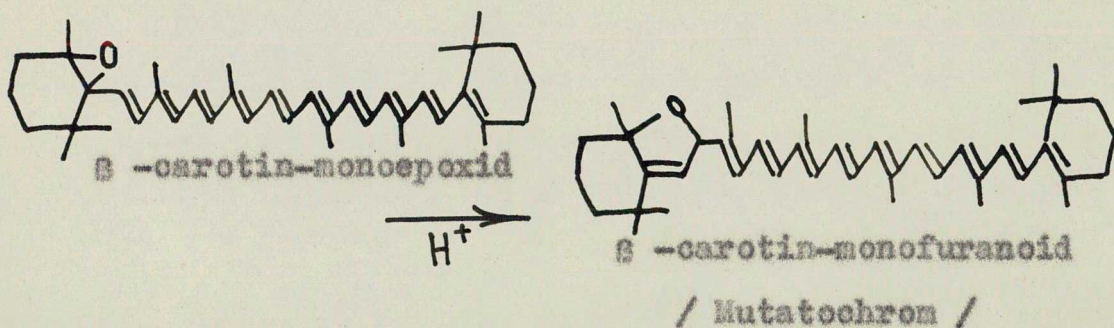
A folyamat azonban nem áll meg, mert újabb és újabb hidroperoxi- β -carotin bomlik el, amely atomos oxigént szolgáltat, és amellyel szemben oxigénacceptorként viselkedhetnek csak a β -carotin, hanem a reakcióelegyben jelenlévő β -carotin-monoeperoxid is. Ebből további oxigénfelvétellel β -carotin-dieperoxid keletkezhet. A folyamat során keletkezett reakciótermékek számát növeli még az a körülmény is, hogy ha a hidroperoxi- β -carotin stabilizálására gyengén savas közeget használnak, bekövetkezik az epoxidoknak sav hatására történő ismert átalakulása [11]. Ilyenkor a carotin epoxidja transz addíció folytán sav-hidrint ad, /sósav esetében chlorhidrin /, amely átrendeződés, majd egy mol sav leszakadásával furanoid szerkezetű vegyületet szolgáltat:

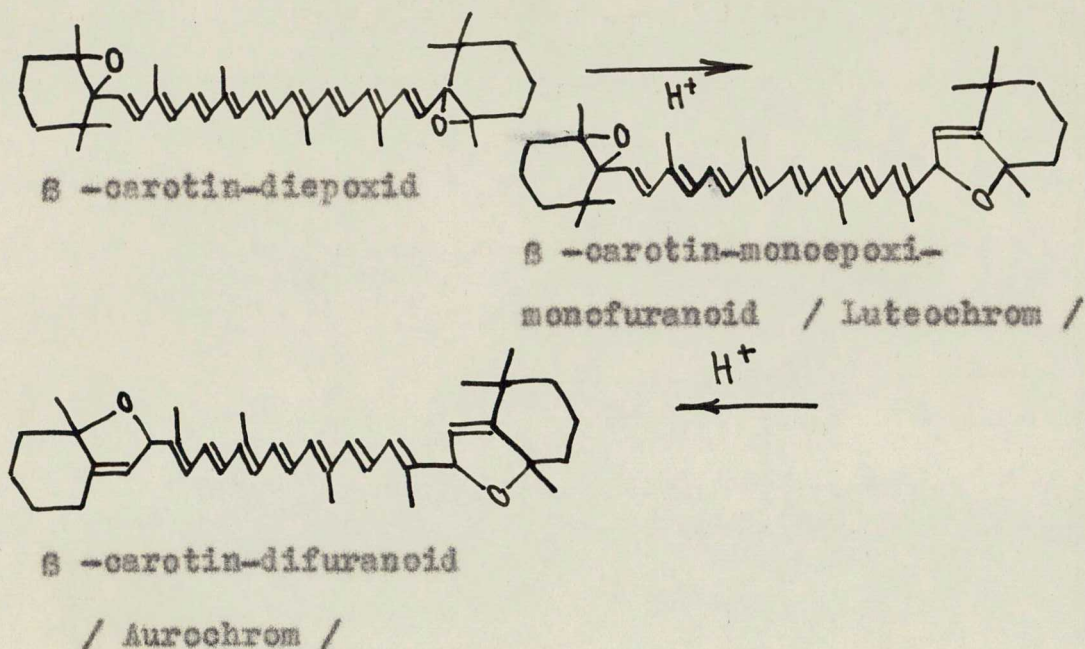


A β -carotin autoxidációjánál keletkező hidroperoxi-
- β -carotin bomlásából származó atomos oxigén változat-
lan β -carotinnal reagál, és a β -carotin monoepoxid-
ja keletkezik, amely további oxigén atom hatására di-
epoxiddá képes átalakulni :

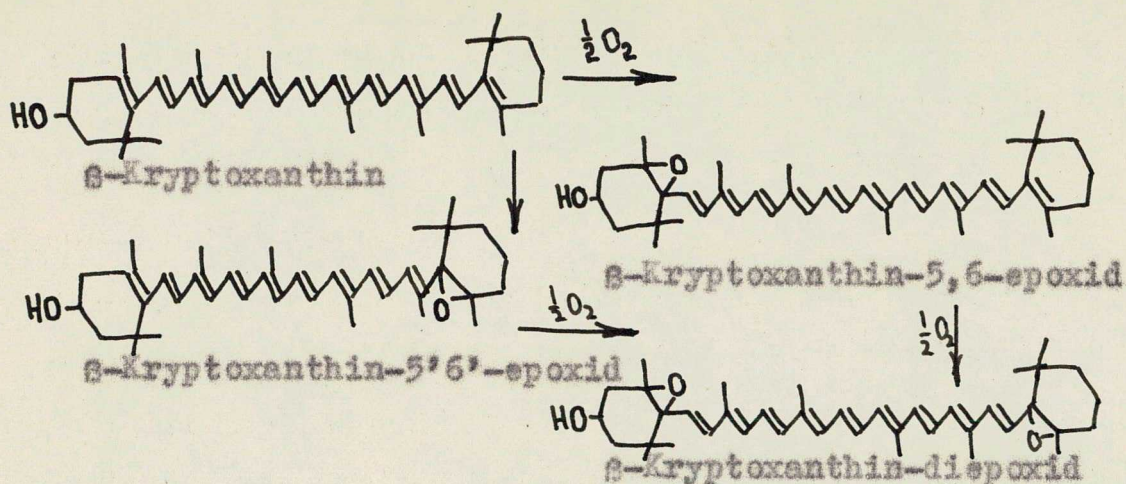


Mind a monoepoxid, mind a diepoxid sav hatására fu-
ranoid átalakulást szenvedhet. A furanoid képződés so-
rán a monoepoxidból egyértelműen monofuranoid kelet-
kezik, a diepoxidból azonban két féle termék, a mono-
epoxi-monofuranoid, valamint a difuranoid jöhet létre:

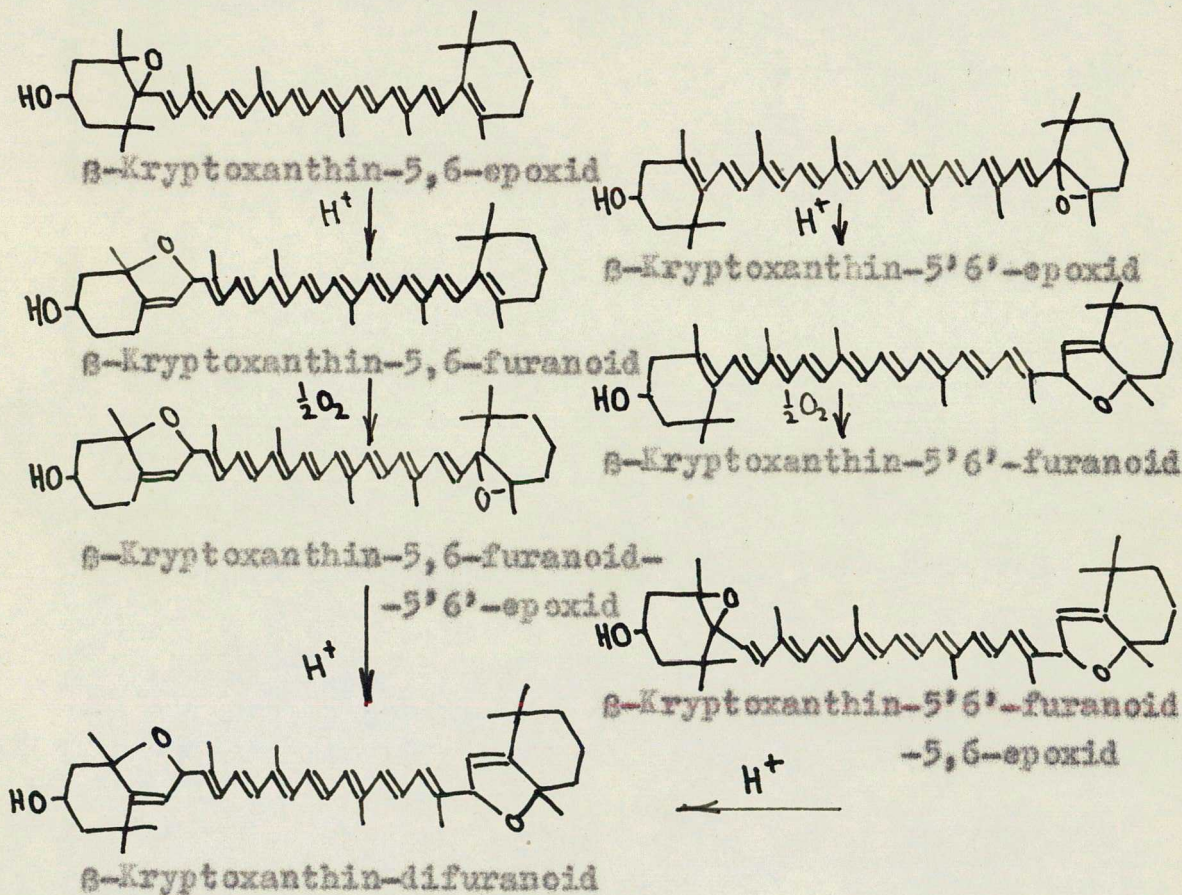




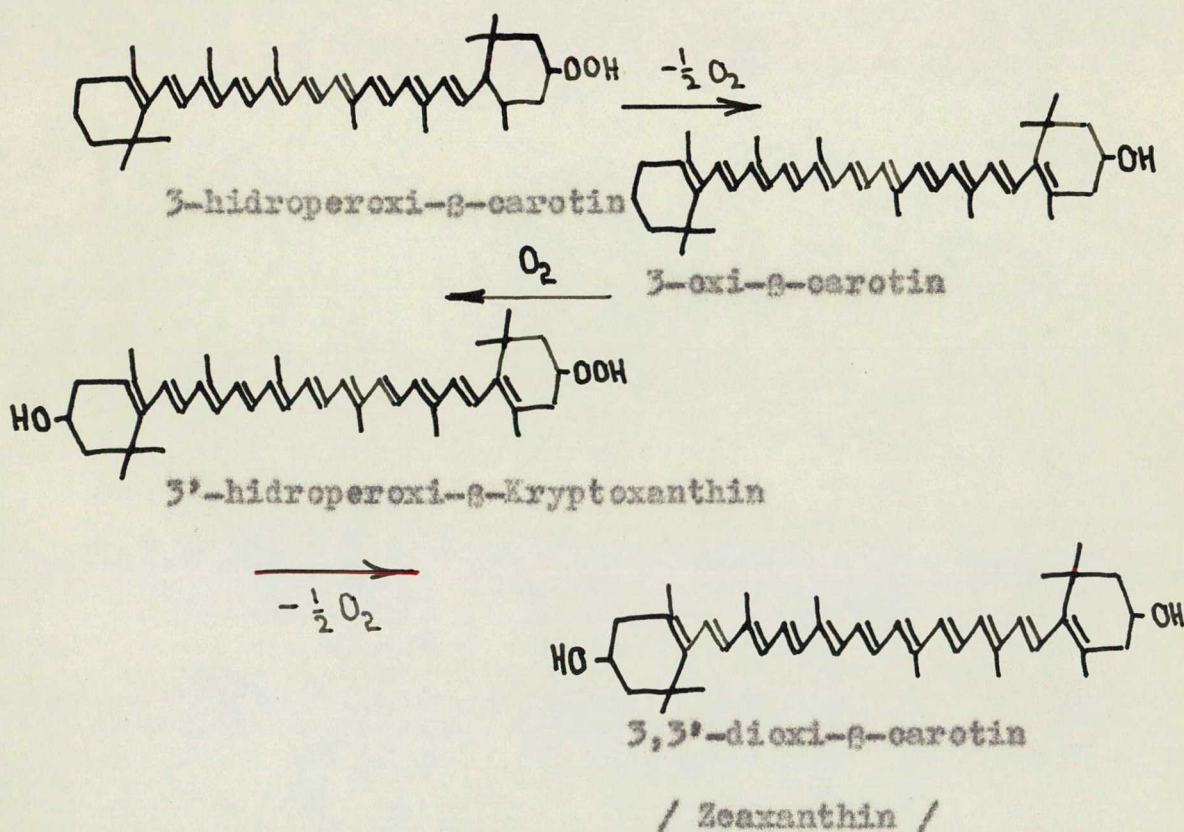
Ezek a termékek akkor keletkeznek, ha a hidroperoxi- β -carotin bomlásából származó oxigén atomot a β -carotin kettőskötésű rendszere köti meg. Azonban a 3-hidroperoxi- β -carotin redukciója a 3-oxi- β -carotinhoz vezet, amely vegyület szintén működhet mint oxigén acceptor. A Bodea féle autoxidációs elméletből kitűnik, hogy hidroxilálódási folyamat eredményeként a β -carotin sorból át lehet jutni a β -Kryptoxanthin sorba. A β -carotin autoxidációjakor ezek szerint keletkezik a β -Kryptoxanthin, ennek epoxidjai és furanoidjai. A monoepoxidok és monofuranoidok a molekula asszimetriás volta miatt több variációs lehetőség útján jühetnek létre :



Ugyanakkor ezeknek a származékoknak mind a kétféle mono, mind pedig diepoxidjából létrejön savanyu közegben a furanoid származéka :



A β -carotin autoxidációja során a hidroperoxid származék redukciója a Bodea féle elmélet szerint a 3-oxi- β -carotinhoz, a β -Kryptoxanthinhez vezet. A további hidroperoxid származék bomlásából keletkező atomos oxigénnel szemben a keletkezett β -Kryptoxanthin acceptorként léphet fel, így jöhetett létre a β -Kryptoxanthin mono és diepoxidja, valamint savas közegben vizsgált átalakulás eredményeként keletkeznek az epoxidokból a furanoidok. A lehetséges származékok ezzel még nincsenek lezárva, mert az elmélet szerint a β -Kryptoxanthin tovább reagálhat molekuláris oxigénnel a β -jonon gyűrűjének 3-as helyen funkciós csoportot nem tartalmazó helyén.

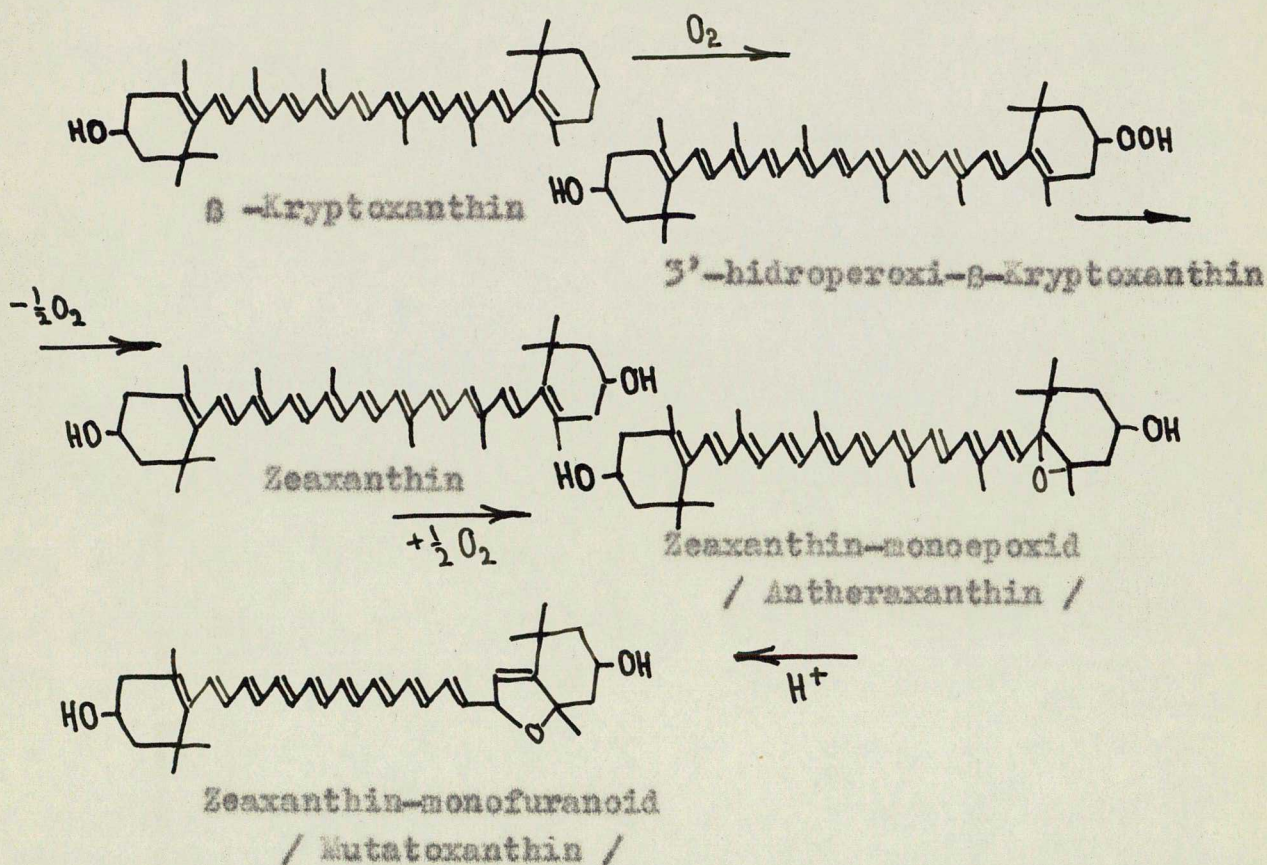


Ezzel a lehetőséggel számolva a β -carotin autoxidációja folytán a β -carotin hidroperoxidon keresztül el lehet jutni a β -Kryptoxanthinhez, melynél nem áll meg az átalakulási folyamat, mert ez a β -carotin hidroperoxidjának bomlásából származó atomos oxigénnel szemben acceptorként léphet fel, így jönnek létre a Kryptoxanthin epoxidok, majd furanoidok. Az elmélet szerint a β -carotinból keletkezett β -Kryptoxanthin nem csak atomos oxigénnel szemben léphet fel acceptorként, hanem molekuláris oxigénnel szemben is reagáló komponens lehet. Jonon gyűrűjének funkciós csoportot nem hordó 3-as szén atomja képes oxigén molekulát az ismert módon megkötni. Így jön létre a 3'-hidroperoxi- β -Kryptoxanthin, melynek a redukciója a 3,3'-dioxi- β -carotinhoz vezet. A Bodea féle elmélet szerint a β -carotin autoxidációja első lépésben β -Kryptoxanthint, majd további molekuláris oxigénnel való reakciója, és a keletkezett termék részleges redukciója Zeaxanthint eredményez. Természetesen a β -Kryptoxanthinból keletkezett Zeaxanthin mennyisége szükségszerűen igen kis százalékban van jelen. Ez természetes is, ha figyelembe vesszük azt a tényt, hogy a Zeaxanthin a β -carotinból másodlagos úton keletkezett β -Kryptoxanthinból jött létre. A molekuláris oxigénnek hidroperoxid gyök formában való bekapcsolódását egy sor mellékreakció is kíséri, amely reakciósorban a hidroperoxid gyök bomlásából származó atomos oxigént köti meg egy erre alkalmas acceptor. Ez lehet maga a β -carotin, vagy β -Kryptoxanthin, de a Zeaxanthin is

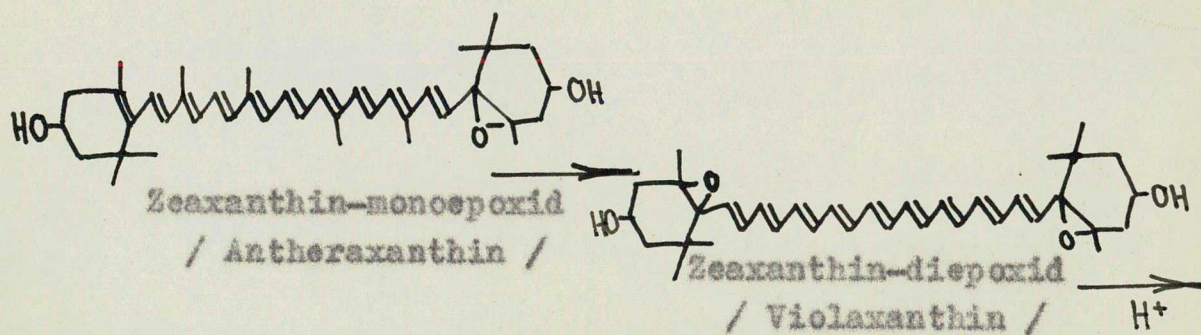
bekapcsolódhat ebbe a mellékreakcióba.

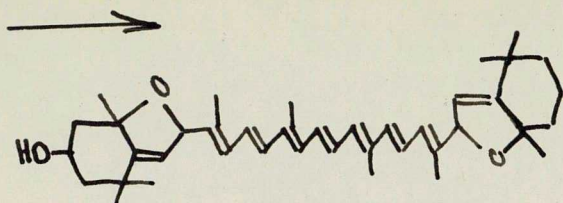
A Bodea féle elmélet kísérleti igazolásában nincsenek adatok arra vonatkozóan, hogy a β -carotin autoxidációja milyen arányban eredményez β -Kryptoxanthint, és Zeaxanthint. De hogy a keletkezett Zeaxanthinnak minimálisnak kellett lennie, az éppen a mellékreakció sorból következik. Ennek igazolására, hogy a β -carotin a β -Kryptoxanthinon keresztül Zeaxanthint eredményezett, Bodea és munkatársai elvégezték a β -Kryptoxanthin autoxidációs vizsgálatát, a β -carotinnal teljesen emegyező módon. /8/. Ebben az esetben első lépésben keletkezett a 3-hidroperoxi- β -Kryptoxanthin, amely atomos oxigén leadásával átalakulhatott 3,3'-dioxi- β -carotinná, Zeaxanthinná. A 3'-hidroperoxi- β -Kryptoxanthin bomlásából származó atomos oxigén a reakcióelegyben jelenlévő jonon gyűrűn telítetlen kötést tartalmazó carotinoidokkal lép reakcióba. Ilyen körülmények között létrejön a β -carotin autoxidációjánál említett β -Kryptoxanthin mono és diepoxid, valamint ezek furanoidja. Azonban oxigén acceptornak számít a β -Kryptoxanthin-hidroperoxidból keletkezett Zeaxanthin is, amely itt, miután a β -Kryptoxanthinból másodlagos uton jött létre, nagyobb koncentrációban van jelen, mint a β -carotin autoxidációjánál, amikor a másodlagosan keletkezett β -Kryptoxanthin hidroxilálódási folyamatának eredményeként lehetett Zeaxanthinhoz eljutni. Bodea és munkatársai kísérletileg kimutatták a β -Kryptoxanthin mono és di

epoxidok, valamint ezek furanoidja mellett a Zeaxanthin mono és diepoxidját, valamint a Zeaxanthin monofurano - idját. Ezeknek a vegyületeknek a keletkezését a követ - keső feltételezett reakciómechanizmussal lehet követni :



Ugyanakkor a hidroperoxid gyök bomlásából származó atomos oxigén az Antheraxanthinnal is reakcióba lép - het, ennek telítetlen jonen gyűrűjéhez kapcsolódhat:



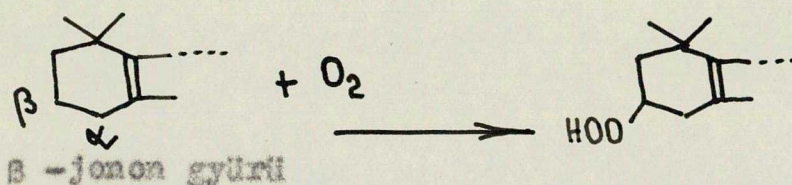


Zeaxanthin difuranoid

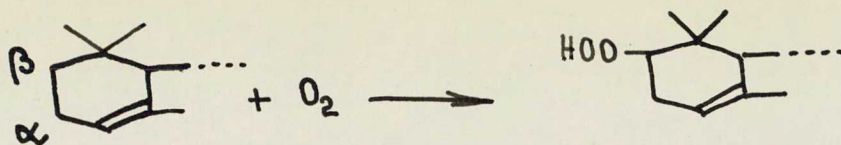
/ Auroxanthin /

A Bodea féle elmélet azokat a carotinoidekat tartja autoxidálhatóságúnak, amelyek β -jonon gyűrűje a 3 vagy 3' helyen semmiféle funkciós csoportot nem tartalmaz. Az elmélet szerint a 3, 3' helyen funkciós csoportot hordozó carotinoidek nem autoxidálhatók.

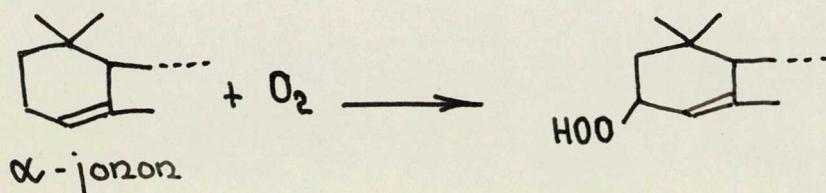
Az eddigi munkák ismertetése a β -jonon gyűrűt tartalmazó, 3-as, illetve 3' helyen funkciós csoportot nem, vagy csak részben hordó származékokra vonatkozott. Ezeknél a carotinoideknál a β -jonon gyűrű 3-as szén atomja volt az autoxidációs folyamat első támadási pontja, amely a kettőskötéstől β helyzetben fekszik.



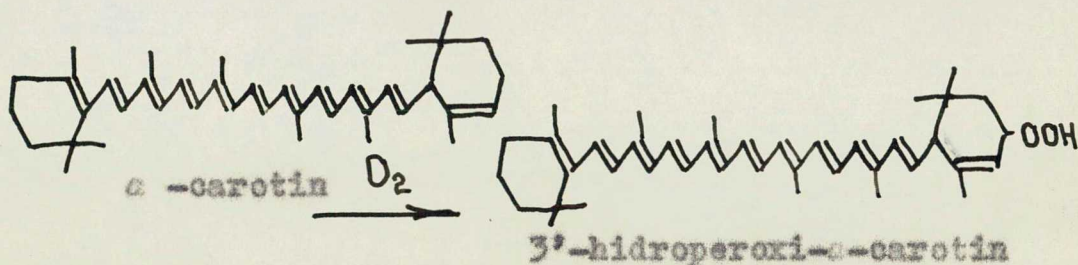
A β -jonon gyűrűben a molekuláris oxigén támadási pontja a hármasszén atom. Ez alapján fel lehet tételni, hogy az α -jonon gyűrűben a molekuláris oxigén támadási pontja a kettőskötés eltolódása folytán nem a 3-as, hanem a 2-es szén atomon következik be.



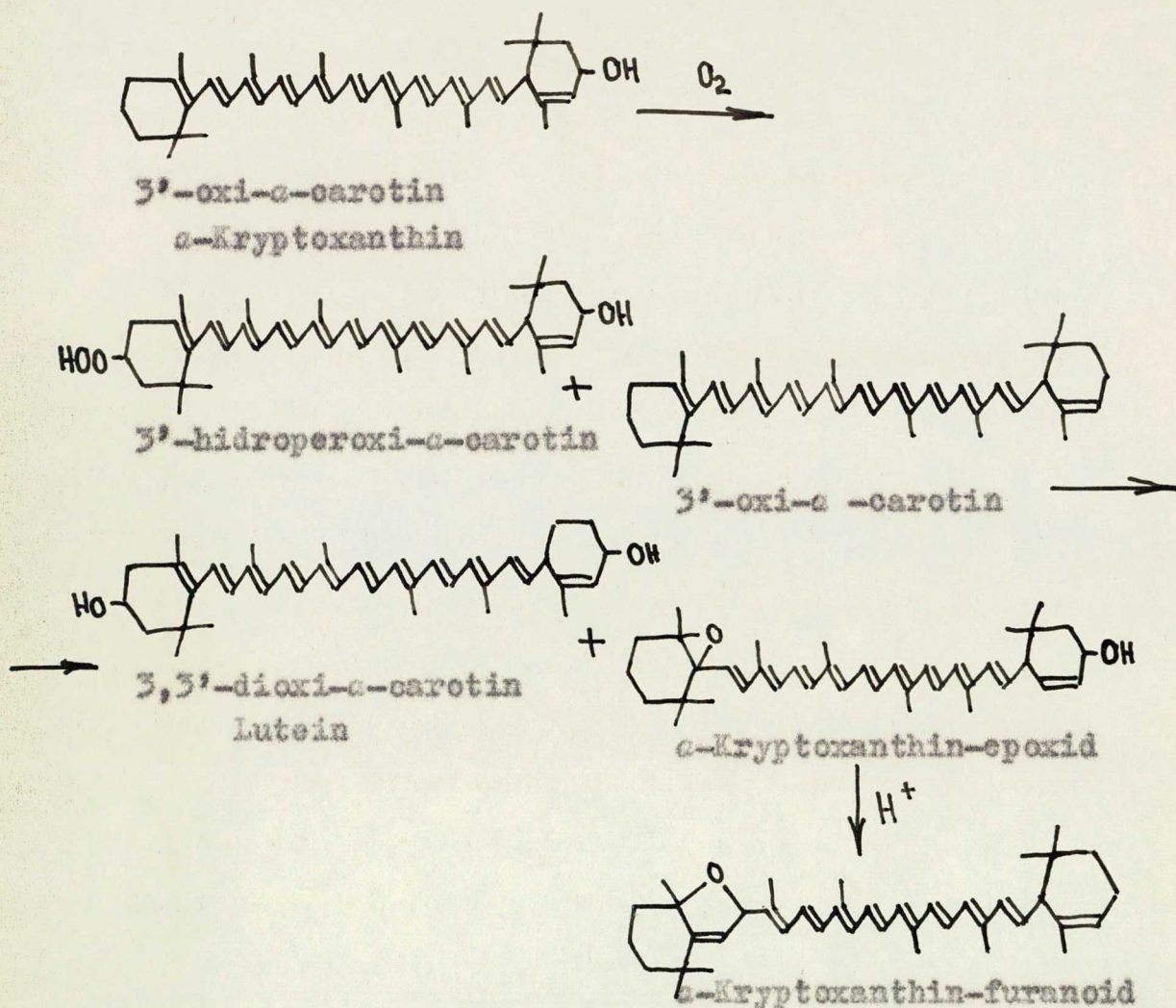
Az elmélet Bodea féle kísérleti igazolása azonban azt mutatta, hogy a hidroperoxid gyök nem a 2-es szén atomon, a kettőskötéshez viszonyítva β -helyzetben, hanem ugyancsak a 3-as szén atomon, a kettőskötéshez α helyzetben az az α -jonon gyűrű esetében :



Hogy ez valóban így lenne, azt Bodea az α -carotin autoxidációjával próbálta igazolni. Ha α -carotinnak szerves oldószeres oldatát levegő és fény hatásának tette ki, bizonyos idő után az α -carotin átalakulást szenvedett, és izolálni lehetett az α -carotin monohidroxi származékát, a 3'-oxi- α -carotint, vagy Physoxanthint, amely vegyület létezéséről az irodalom már korábban említést tesz / 12, 13 /. Növényből való izolálása /14/, és szerkezetének a megállapítása azonban csak a legutóbbi időben történt /15/. A Bodea féle autoxidációs elv alapján a következő módon jöhetett létre :

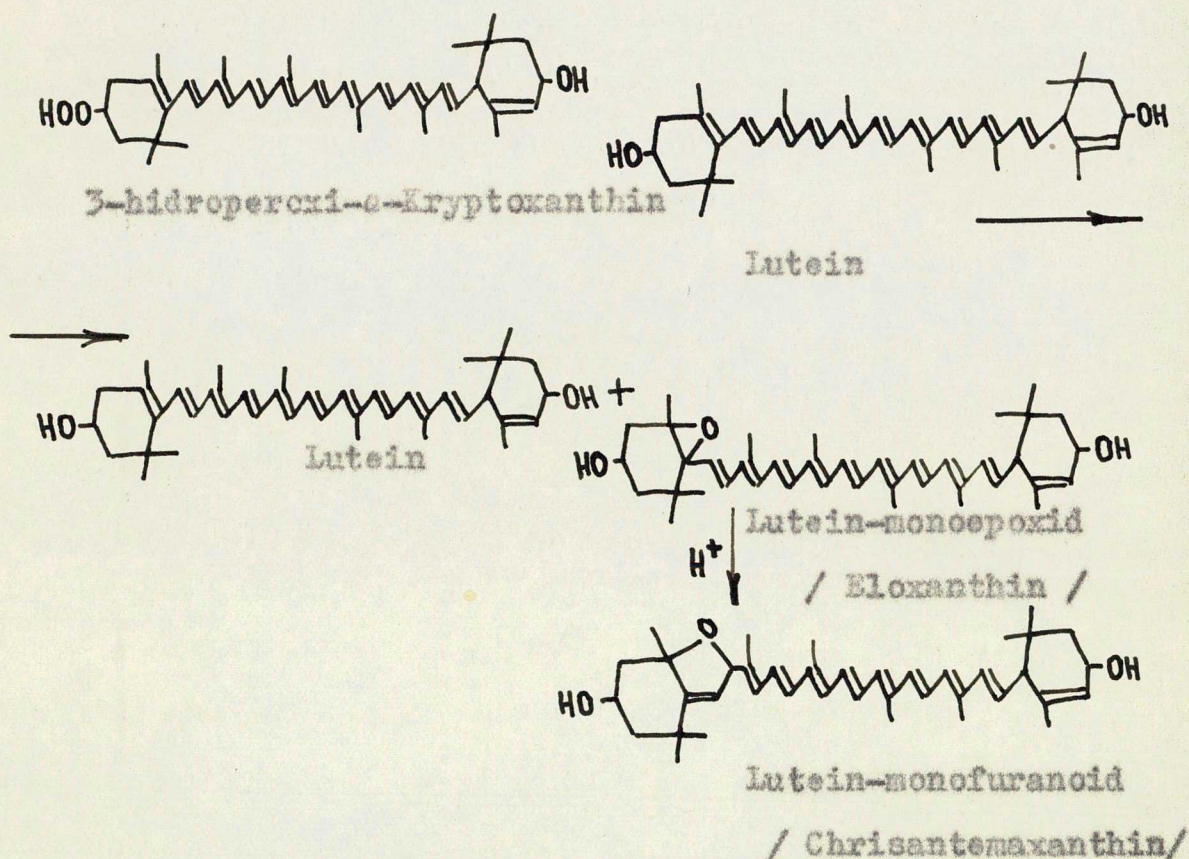


tek, a következő :



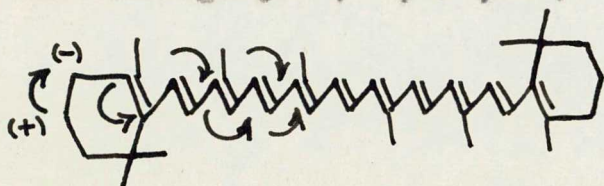
A 3-hidroperoxi- α -Kryptoxanthin a fő folyamat szerint leadta egyik oxigénjét, és átalakult dioxi- α -carotinná, Luteinné. Azonban ez a vegyület a további atomos oxigénnel szemben, amely atomos oxigén a hidroperoxidok bomlásából származik, acceptorként léphet fel. Így keletkezik a Lutein epoxidja és furanoidja. Az irodalom beszámol arról, hogy természetben nem fordulnak elő az a strukturájú vegyületek diepoxidjai és difuranoidjai.

A Bodea féle elmélet szerint lehetőség lenne arra, hogy a természetben elő nem forduló epoxidok és furanoidok képződjenek az autoxidáció során, azonban kísérleteikben nem tudták kimutatni ezeket a természetben meg nem található származékokat. /16, 10 /

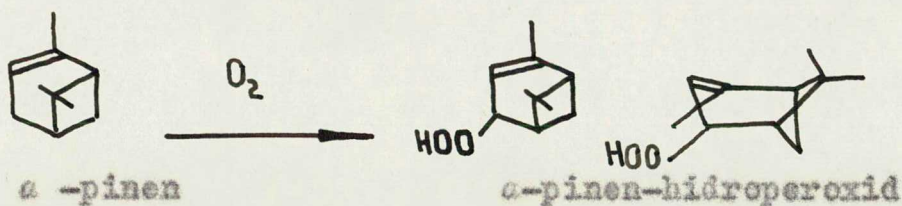


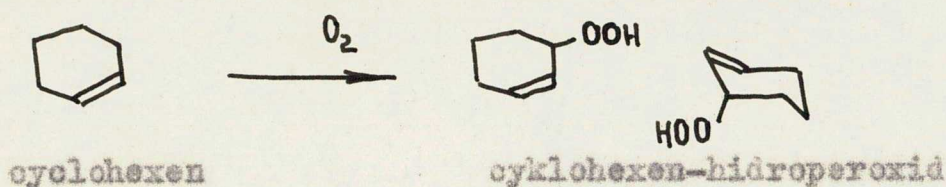
A Bodea féle elmélet azokra a carotinoidokra vonatkozik, amelyek a 3, illetve 3'- helyeken funkciós csoportot nem hordoznak. Azok a vegyületek azonban, amelyeknél ezen a helyen funkciós csoport van, nem autoxidálhatók. Kísérletileg kimutatták /8/, hogy a Zeaxanthin, valamint a Lutein kellő tisztasági fok esetében nem autoxidálhatók. Bodea felhívja a figyelmet arra, hogy talán különösnek tűnhet az, hogy a 6-

-jonon gyűrű 3-as szén atomján következik be a hidroperoxi gyök kapcsolódása, azonban azt a molekulában végbemenő elektronáramlással, valamint az 5-ös szén atomhoz kapcsolódó metil csoport befolyásolásával magyarázza. Az elmélet szerint a jonon gyűrűk viszonylagos elektronhiánya eredményezi azt, hogy szén atomjain lévő hidrogének mozgékonyabbak, hamarabb vihetők reakcióba, mint a szénlánc bármely más hidrogénjei / 8, 9, 10 /

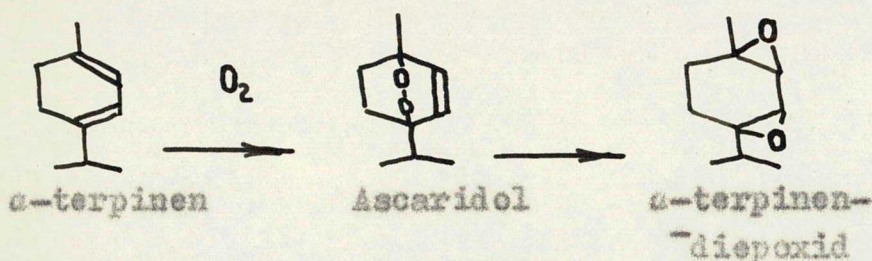


A Bodea féle elmélet szerint a 3-as helyzetű szén atom azért kitüntetett helyzetű, mert szomszédságában nem tartalmaz metil csoportot, amely erősen befolyásolja a hidroperoxi gyök képzését. Innen van az, hogy jóllehet az irodalom az olefin kötéstől a helyzetben kötött hidroperoxi gyök képzésről számol be, mint pl. a cyclohexen-hidroperoxid /17/, és a pinenhidroperoxid /18/ esetében, a carotinoideknál -Bodea szerint - a metil csoportok befolyásolása miatt ezzel az anomális viselkedéssel kell számolni.



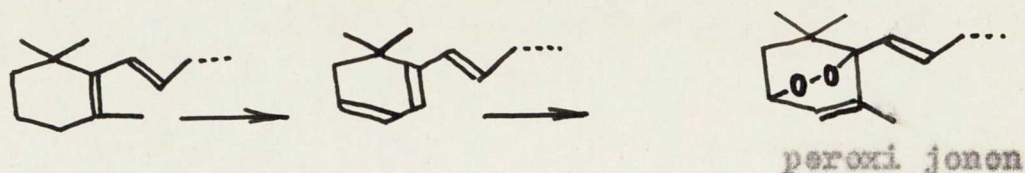


A terpének sorában azonban nem csak a hidroperoxi gyököt tartalmazó autoxidábilis termékek, hanem a peroxid hidat képző anyagok is ismeretesek. Így az irodalom beszámol egy telítetlen kötést és peroxi hidat tartalmazó terpénről, az Ascaridolról, amely autoxidáció eredményeként in vitro is előállítható /19/.

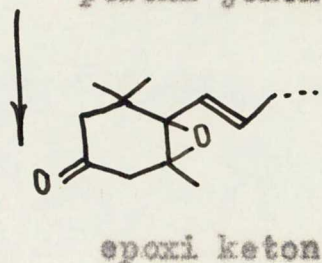


A terpéneknek ilyen típusu átalakulásuk in vitro és in vivo is bekövetkezhetnek. Bergmann ennek az analógiájára elméletet állított fel a carotinoidok átalakulására, amelyet azonban kísérletileg egyáltalán nem bizonyított. Abból a feltevésből indult ki, hogy ha a terpének esetében bizonyíthatóan bekövetkezik autoxidáció eredményeként az egyes származékok átalakulása, úgy a carotinoidok átalakulása is valamely hasonló uton kell hogy történjék /20/.

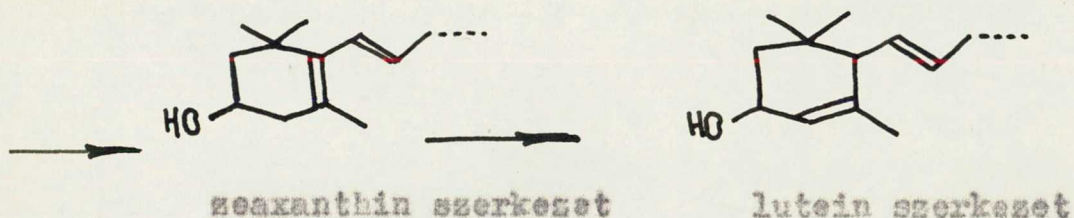
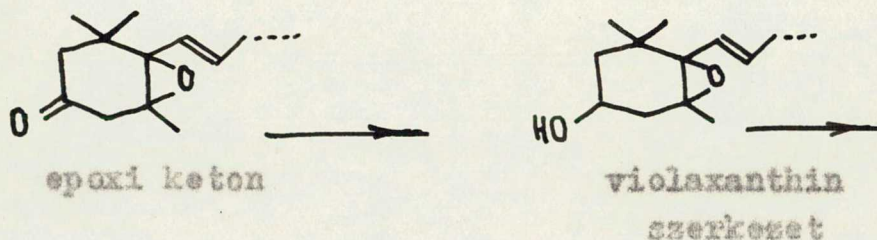
A carotinoidek, mint tipikus dien rendszer, képesek oxigént peroxid formában megkötni



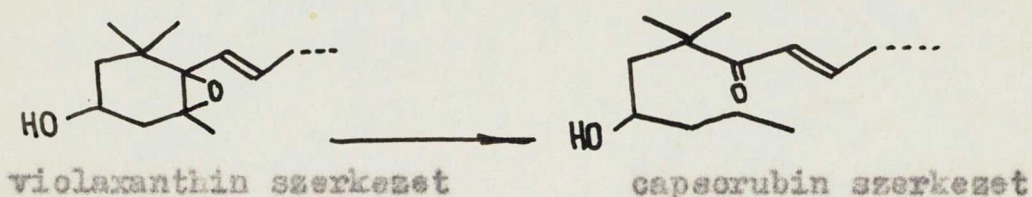
A peroxid formában megkötött oxigén molekula izomerizációt szenvedve epoxi - ketonná képes átalakulni.



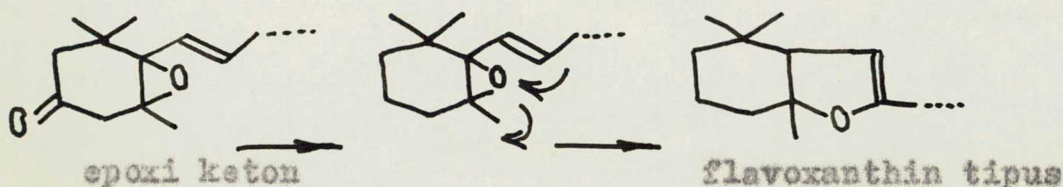
Az epoxi keton minden további átalakulás kiindulópontjaként szerepelhet, mert redukcióval violaxanthin típusu vegyületet ad, további redukcióval pedig Zeaxanthint, illetve a kettősekötés átiszomerrizálódásával Luteint ad :



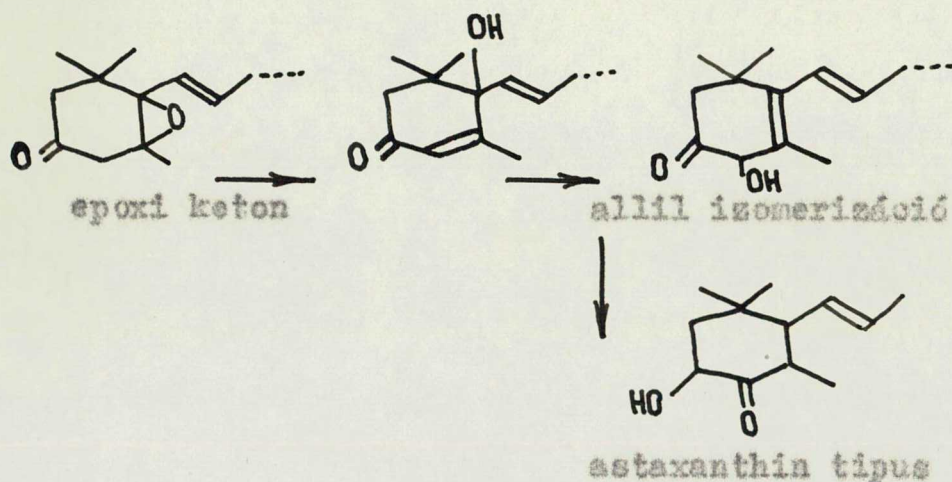
A violaxanthin szerkezetből oxidációval el lehet jutni a feltételezett mechanizmus szerint a capsorubin szerkezethez:



Az epoxi ketonból lehetne továbbá redukcióval és izomerizációval a flavoxanthin típushoz eljutni :



Az en-ol-on rendszer allil izomerizációja, amely az irodalomból ismert folyamat, ugyancsak elvezet egy magasabb oxidációs fokon lévő rendszerhez :



A ^B Bergmann féle átalakulási mechanizmus azért érdekes, mert a carotinoidok magasabb oxidációs fokon lévő származékainak képződésére kíván magyarázatot adni. A Bodea féle elmélet ezzel szemben csak a carotinoidok alkohol származékaira vonatkozik.

K i s é r l e t i e r e d m é n y e k

Visszágálataim céljául tüstem ki az α -carotin, valamint a β sorozatbeli carotinoidok közül a β -carotin, β -Kryptoxanthin, és Zeaxanthin homogén oldatban lejátszódó autoxidációs folyamatának tanulmányozását. A vizsgálatokat analitikai tisztaságu, kromatográfiásan egységes, kristályos carotinoidokkal végeztem. Az autoxidáció termékeinek a már ismert szerkezetű carotinoidokkal való azonosítására a következő módszereket használtam fel :

1. Oldószerek között való megoszláskor észlelt viselkedés.
2. A kromatogrammban mutatott helyzet.
3. Abszorpciós maximumok látható fényben.
4. A festék éteres oldatának viselkedése sósavval szemben.
5. Sav hatására képződött furanoidok abszorpciós maximumának eltolódása.
6. Keverékkromatogramm nativ festékekkel.
7. Isomerek átalakítása.

Csak akkor fogadtam el egy festéknek azonosságát, ha a megadott kísérleti módszerek egyértelműen bizonyították azt.

β -carotin autoxidációja

β -carotin autoxidációjának tanulmányozásánál megvizsgáltam a reakcióelegy hipofázisossá válását. A β -carotin tipusosan epifázisos festék, erről úgy lehet meggyőződni, hogy β -carotint feloldunk 1 : 1 arányu petroléter - metanol elegyben. Ha az oldathoz vizet csepegtetünk, úgy két fázis keletkezik. Ha annyi vizet adunk az oldathoz, hogy a metanol 90 %-ossá váljék, úgy azt lehet tapasztalni, hogy a β -carotin a felső, epifázisos részben helyezkedik el, az alsó hypofázisos réteg színtelenné válik.

Az autoxidációnak alávetett β -carotin nem őrszi meg epifázisos jellegét, hanem csakhamar átalakul jelentős része hypofázisos festékké. / II. sz. ábra./

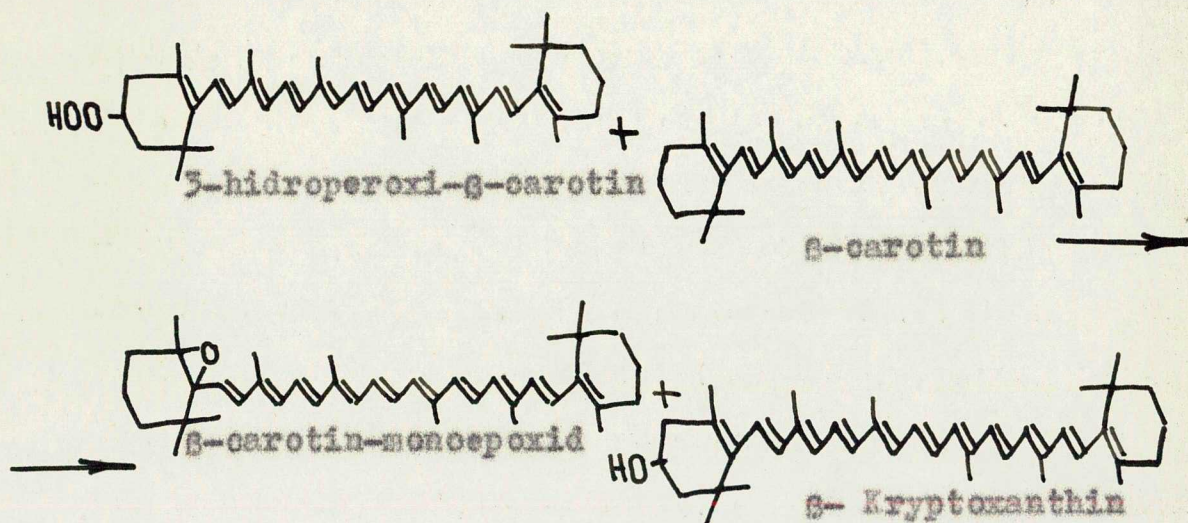
Megállapítottam, hogy az autoxidáció azon szakaszában, amelyben a β -carotin elszíntelenedése a legerősebbé vált, kezdődött meg a festék hypofázisossá válása .

Ez a tiz - tizenötödik napon következett be. / III.sz. ábra./ A vizsgált β -carotin oldat a tizenötödik napon 91,40 %-ban epifázisként, 8,60 %-ban hypofázisosként viselkedett. A huszadik napon 89,62 %-a, a negyvenedik napon pedig 60,97 %-a epifázisos tulajdonságu, és ennek megfelelően 10,38 %-a, illetve 39,03 %-a

hypofázisos viselkedésű. A carotinoidek hypofázisossá válása autoxidáció eredményeként, elég korán megállapított kísérleti eredmény volt /5/. E.C.C. Baly

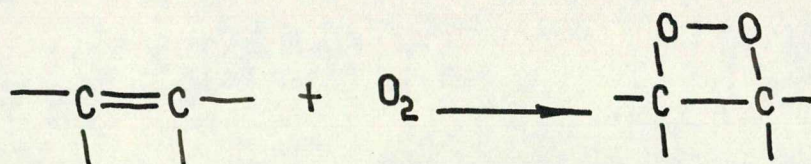
megállapítása szerint a carotinoidok ilyen körül -
mények között átalakulnak Xanthophyllá. Ezt a követ -
keztetést az oldékonyágban beállt változás alapján
tette. A hypofázisos rész kromatográfiás analízisé -
nél nem tudtam kimutatni a Xanthophyllt. A Xantho -
phyll alatt a 3',3-dioxi- α -carotint értjük./Karrer
javaslata után./ Régebben azonban nem csak erre az
egy vegyületre, hanem gyűjtőfogalomként a növényből
izolálható nem epifázisos festékre értették és ilyen
értelemben használták. Ha E.C.C.Baly megállapítását
régiebben vesszük -hogy t.i. hypofázisosná
vált egy epifázisos festék és Xanthophyllként visel -
kedett-, csak így helytálló a megállapítása. Észlelé -
sét azonban nem szabad a mai értelemben venni, ami -
kor tudjuk hogy sok Xanthophyll-ként viselkedő anyag
van, ha ezek külön külön nem is azonosak vele. Éppen
a kromatográfiás analízis tette lehetővé a Xanthophyll -
ként viselkedő anyagok szétválasztását és külön kü -
lön való vizsgálatát. Ezt a módszert E.C.C.még nem is -
merte. Az a tény, hogy a E.C.C.Baly teremtette kísér -
leti körülmények között a β -carotin autoxidációjánál
nem keletkezett 3',3- α -carotin, arra enged következtet -
ni, hogy az autoxidáció során az epifázisos festék -
hypofázisosná válását nem a Xanthophyll képződésével,
hanem alacsonyabb szén atom számú aldehidek és epoxi -
dok képződésével lehet magyarázni. Az epifázisos fes -
tékek vizsgálatánál kevés változatlan β -carotin mellett

sikerült megtalálni egy sor β -carotin izomert. Az izomerek mellett volt megtalálható a β -carotin mono-epoxidja, diepoxidja, és monofuranidja. Ezek a vegyületek a β -carotin addíciós származékai. A spektrumok alapján azonban alacsonyabb lebomlási termékeket, a β -carotin oxidációjából származó festékeket is sikerült kimutatnom. A β -carotin mono és diepoxidjának képződését a Bodea féle elmélettel is meg lehet magyarázni. Nem lehet azonban ezzel az elmélettel értelmezni az alacsonyabb szénatomszámú carotinoidok keletkezését. A Bodea féle elmélet szerint az epoxidok a hidroperoxidok bomlásából származó oxigén atom hatására keletkeznek.

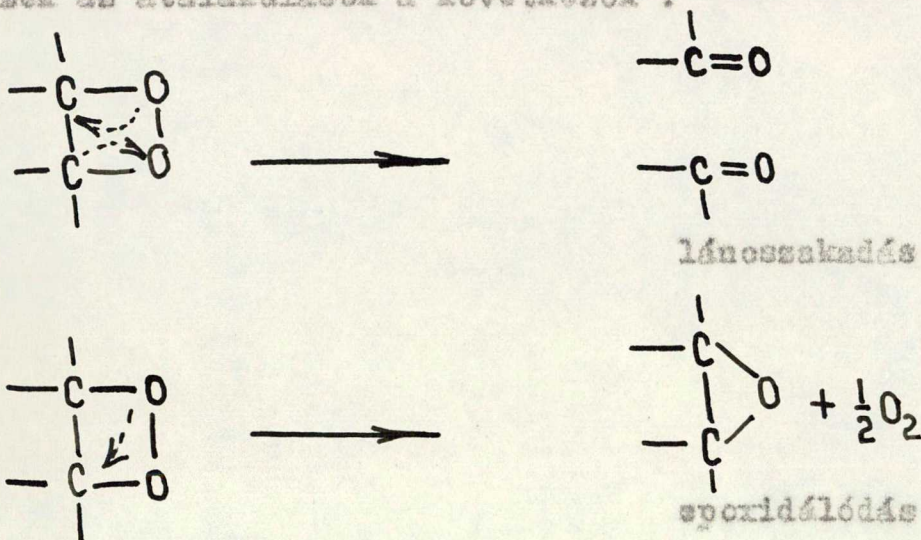


Az epoxiddal equivalens mennyiségben mindig keletkeznék β -Kryptoxanthin, amely a hipotetikus hidroperoxid bomlásából származnék. Ezt Bodea és munkatársai ki is mutatták kísérleteikben a β -carotin savanyu acetonos oldatának autoxidációs vizsgálatánál. /7/

Kísérletük megismétlésekor megtaláltam azt a festéket, amelynek spektruma megegyezett a β -Kryptoxanthinével, azonban a keverékkromatogrammban az autoxidációs terméként keletkezett β -Kryptoxanthin élesen elvált a natív β -Kryptoxanthintól. Bodea által talált festék spektruma lehet hogy pontosan megfelelt az irodalmi értéknek, azonban ez nem jelenti azt, hogy valóban azonos is volt vele. Lehetett valamilyen autoxidálódott β -carotin termék, amelynek chromoforja megegyezett a β -Kryptoxanthinével. Bodea a kísérleteiben a carotinoidek festékek aszénosítására a látható fényben mért elnyelést és sósavas reakciót alkalmazta. Oldószeres megoszlást, valamint keverékkromatogramot nem alkalmaztak. A Bodea féle elmélet nem ad magyarázatot arra, hogy hogyan keletkeznek az alacsonyabb asénatomszámu termékek. Ezeknek a keletkezését nem is lehetne megmagyarázni a 3-hidroperoxi gyök átalakulásával. Ha azonban a molekuláris oxigénnek a carotin molekulára való kapcsolódását nem a szén-hidrogén kötés megbontásával, hanem a kettőskötésre való addíciójával tételezzük fel -amely energetikai okokból sokkal valószínűbb- erre is feleletet lehet kapni :

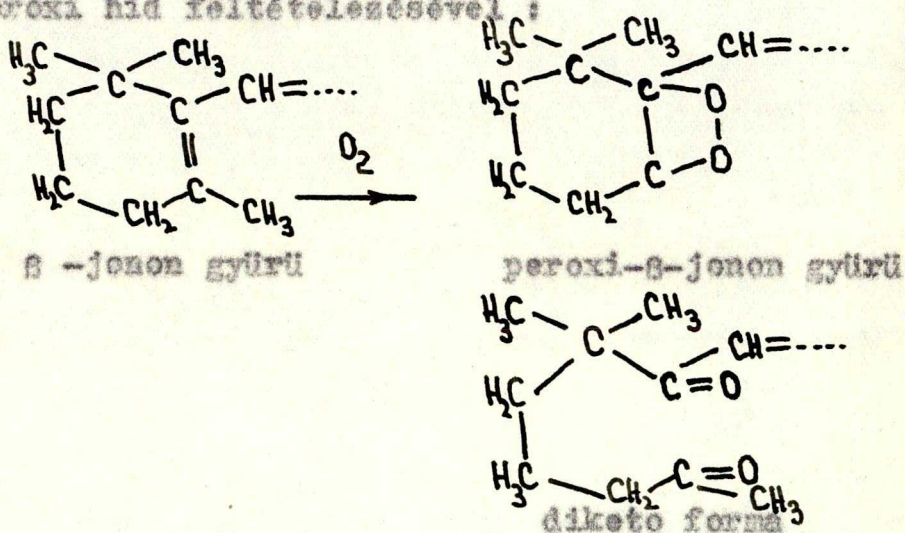


Első lépésben fellehet tételezni az oxigén molekulá-
nak a kettőskötésre való addícióját, amely asután to-
vábbi átalakulást szenved. Ez a másodlagos átalakulás
vagy molekulán belüli láncszakadást eredményez, ami -
kor aldehidhez, vagy ketonhoz jutunk el, vagy pedig
epoxiddá alakul át, és egy atomos oxigént szolgáltat.
Ezek az átalakulások a következők :

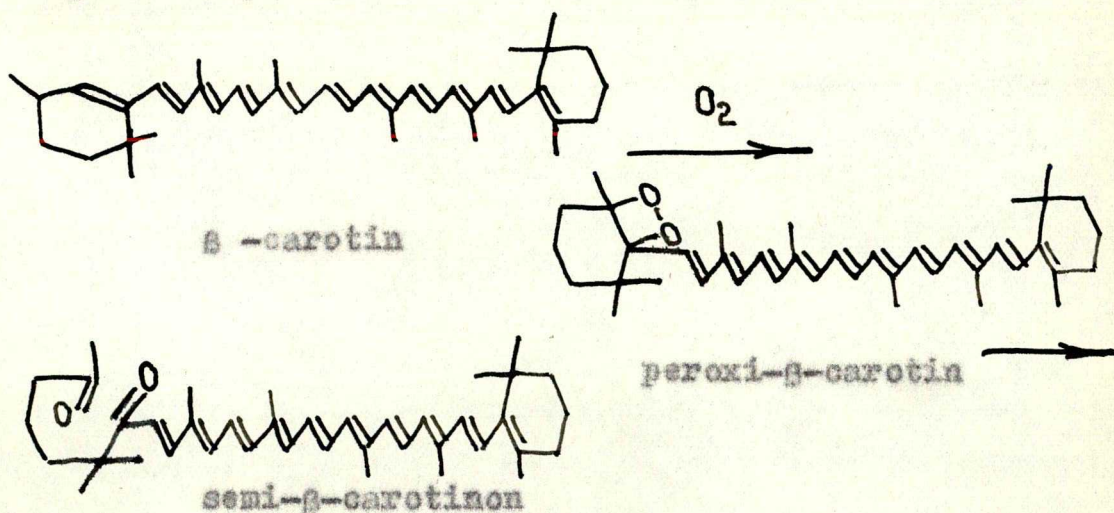


Az epoxidálódási folyamatnak ennél a formájánál ato-
mos oxigén szabadul fel, amely közvetlenül képez to-
vábbi epoxidot a kettőskötésű rendszerre való rára-
kódással. Az atomos oxigén keletkezése azonban nem
csak a molekulán belüli peroxid híd, vagy a Bodea fé-
le hidroperoxi gyök bomlásából, hanem egyszerűen az
oxigén molekulának fény hatására bekövetkezett disz-
szociációjából is származik. Az a tény, hogy siker-
ült megtalálnom a β -carotin autoxidált termékeiben
a β -carotin kettőskötésű rendszerén oxidált szármá-
sékait, megengedi azt a következtetést, hogy az au-
toxidáció nem csak a Bodea féle hidroperoxi gyökön
keresztül mehet végbe, hanem a kettőskötésre rárakódott

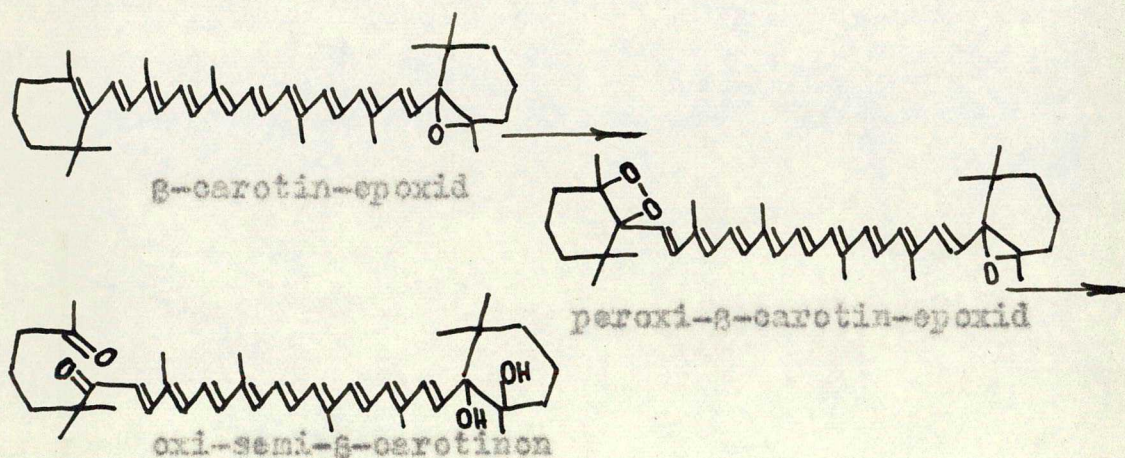
peroxi hidon keresztül is lefuthat. Ennek az új reakciótípusnak a fellépésével lehet magyarázni a carotin aldehidek keletkezését. Az epifázisos festékek között sikerült egy semi- β -carotinson, továbbá oxí-semi- β -carotinson, és β -apo-carotinál típusu festéket kimutatni. Ezeknek a festékeknek a keletkezését nem lehet megmagyarázni a Bodea féle elmélettel, azonban könnyen belátható a keletkezésük a molekulán belüli peroxi hid feltételezésével:



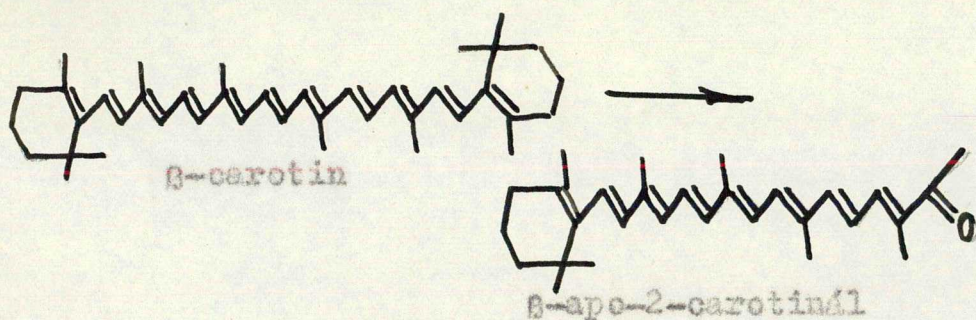
A carotin molekulán belül a következő módon megy végbe a folyamat:



A semi- β -carotinon ismert vegyület az irodalomból. /21, 22/. További carotinoid típus, amelynek jelenlétét a spektrum alapján sikerült megtalálnom, az oxi-semi- β -carotinon volt. Ez a vegyület a semi- β -carotinon 5'6' -dioxi származéka. A chromophor kialakulása a semi- β -carotinnal analóg módon jöhetett létre :



Egy további carotin aldehid, melynek megfelelő chromophoru spektrumot sikerült találnom, a β -apo-2-carotinál volt :

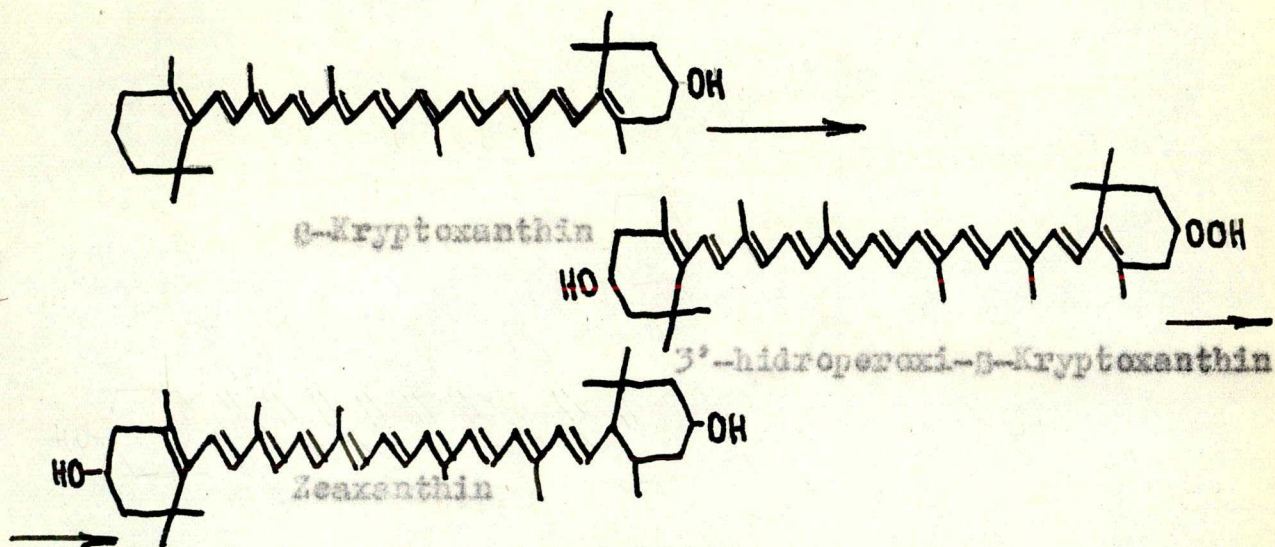


A vegyület ismert származéka a β -carotinnak.

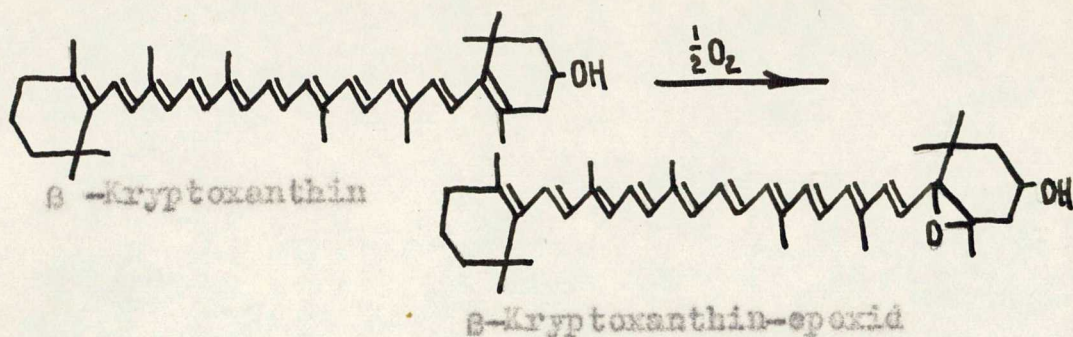
Ezeknek a vegyületeknek, az oxi-semi- β -carotin, semi- β -carotinon, β -apo-2-carotinál, kimutatása az abszorpció maximumuk alapján történt. Cholnoky korábbi irodalomban nem közölt kísérletei szerint az autoxidációs folyamatok mindig eredményeznek ilyen típusu vegyületeket. Keverékkromatogramokban mutatott viselkedésük alapján azonban nem azonosak velük, csupán chromophorjuk aznossága folytán abszorpció maximumuk egyezik meg.

β -Kryptoxanthin autoxidációja

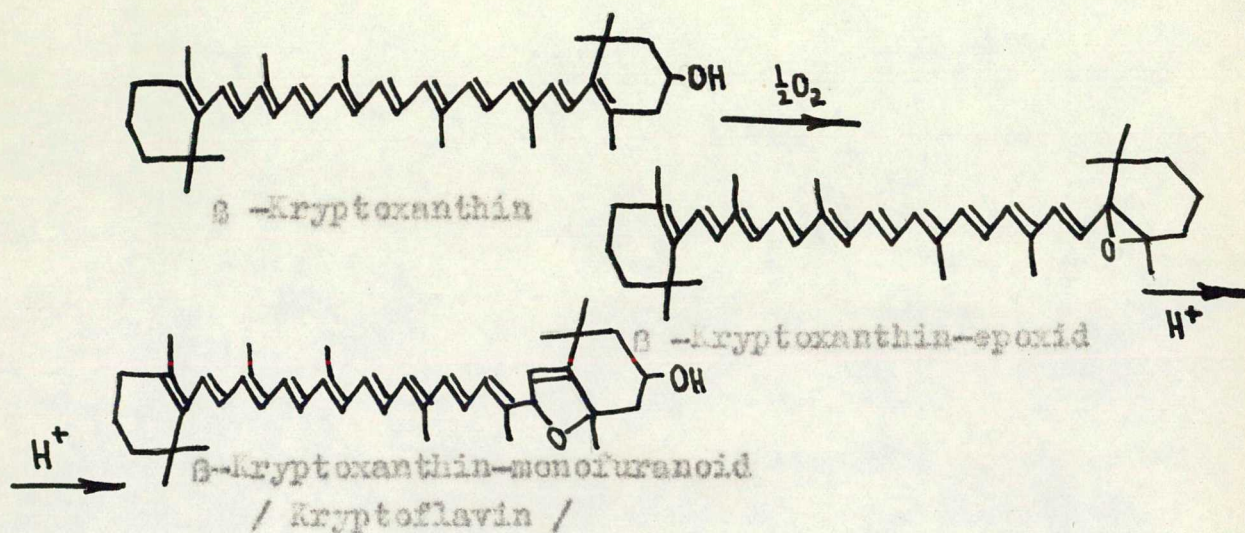
A továbbiakban megvizsgáltam a β -Kryptoxanthin autoxidációját a β -carotinnal teljesen azonos kísérleti körülmények mellett. A Bodea féle elmélet szerint a Kryptoxanthinnak részben át kell alakulnia Zeaxanthinná:



A folyamatot kísérő mellékreakció sor:



A reakcióelegy feldolgozása azonban azt mutatta, hogy a hidroperoxidon keresztül lejátszódó hidroxilálódási folyamat elmaradt. Lehetett ugyan találni Zeaxanthinhoz hasonló spektrumú festéket, azonban a közelebbi vizsgálatok megcáfolták az azzal való azonosságot. Megtalálhatók azonban a Kryptoxanthin epoxidjai, valamint a monoepoxidból sav hatására keletkezett furanoid is. Ezek keletkezése a következő módon értelmezhetők:



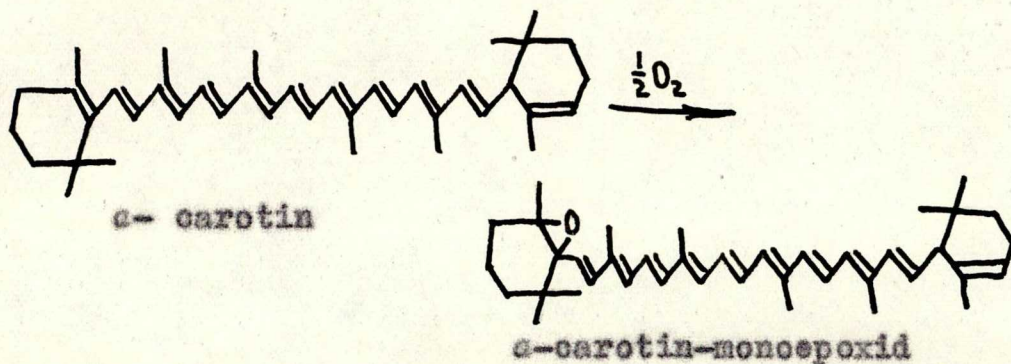
A Kryptoflavinnak sav hatására való képződése az irodalomból jól ismert folyamat /25/.

A furanoid képződés az autoxidációnak alávetett reakcióelegyben bekövetkezett. Sikerült a β -Kryptoxanthin monoepoxidot is kimutatnom, amelyet ásványi savval furanoiddá alakítottam át. A reakcióelegy hypofázisos részében egy sor olyan festéket kaptam, amelyek abszorpció maximuma elmosódott, és ismételt kromatografálás ellenére sem vált élessé. Ha keletkezett volna Zeaxanthin, vagy valamilyen Zeaxanthin származék, úgy azoknak ebben a részben kellett volna jelen lenniük. A szétkromatografált festékeket külön külön oldószeres megoszlásnak vettem alá, amikor is jelentős részük már csak 95%-os vizes metanolban mutatkozott hypofázikusnak, 90 %-os vizes metanol - petroléter elegyben epifázisosan viselkedett. Ha az adszorpció maximumokat nem fogadnánk el egyik lényeges bizonyító támpontul, úgy az oldószeres megoszlás mutatja azt a bizonyítékot, hogy a β -Kryptoxanthin autoxidációjánál nem keletkezett hidroxilálódási folyamat eredményeként Zeaxanthin, vagy valamilyen Zeaxanthin származék.

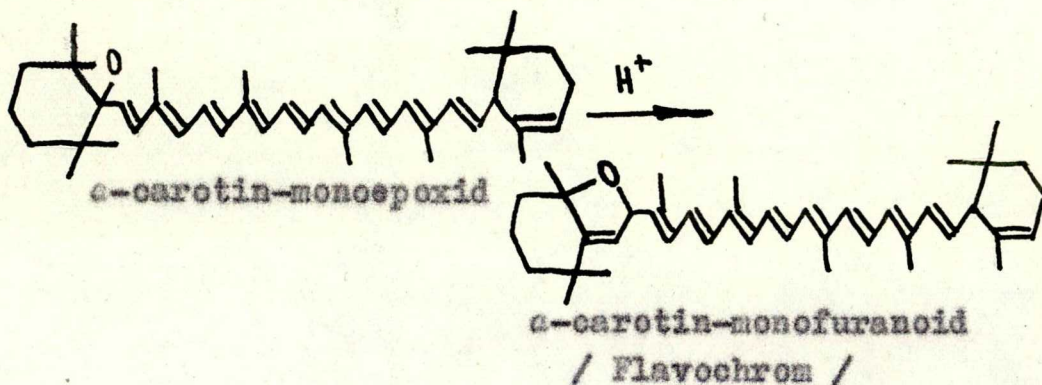
α -carotin autoxidációja

Az α -carotin autoxidációját ugyancsak a teljesen tisztá festék savanyu acetonos oldatában vizsgáltam. Az autoxidációs termék feldolgozásánál különös gondot fordítottam hypofázisos részre, hogy vajjon sikerül találni olyan származékot, amely a Bodea elmélet hipotetikus hidroperoxidjának redukciójából keletkezett volna. Az α -carotin monohidroxi származékát csak a legutóbbi időben izolálták növényből /15/, de Bodea és munkatársai egy közleményükben /12/ hírt adtak arról, hogy autoxidációs folyamat eredményeként sikerült α -carotinból előállítaniok. A többszöri kromatográfiás tisztítás eredményeként megtaláltam azt a festéket, amelyet Bodea és munkatársai -tévesen- 3'-oxi- α -carotinnak, α -Kryptoxanthinnak tartottak. Az általuk megadott abszorpciós maximum 476 m és 447 m volt petroléterben. / Irodalmi érték 478 m 448 m 420 m petroléterben. / Amikor forralással izomerizáció hatásának tettem ki, a vegyület α -carotinnal azonos spektrumu anyaggá alakult át. Ezzel szemben ha α -Kryptoxanthin lett volna, izomerizáció hatására spektruma a rövidebb hullámhossz felé tolódott volna el. A festékkel végzett oldószerves megoszlás is mutatta, hogy tipikusan epifázisos festékként viselkedik a spektrum alapján egyébként α -Kryptoxanthinnak tartott festékkomponens.

Az autoxidációs termékből sikerült kimutatnom az α -carotin epoxidját, valamint monofuranoidját. Ezek keletkezéséhez szükséges atomos oxigént a reakció körülményei biztosítják, így lehetőség van ezek képződésére :



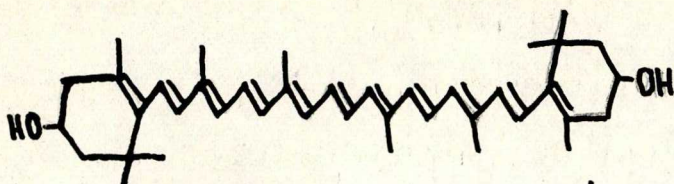
Az epoxidból a reakcióelegyen az ismert átalakulás útján keletkezett monofuranoid származék. Az α -carotin monofuranoidja az irodalomból jól ismert származék /26, 27/.



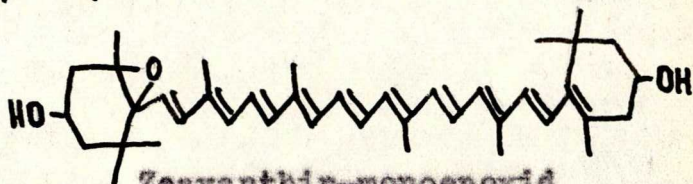
Zeaxanthin autoxidációjá

A Zeaxanthin autoxidációjának vizsgálata, amelyet mind savanyu, mind semleges acetones oldatban végeztem, azt mutatta, hogy a Zeaxanthin is igen érzékeny a levegő oxigénjével szemben. A hosszabb ideig állni hagyott Zeaxanthin acetones oldatából sikerült annak epoxid és furanoid származékát kimutatnom. A Zeaxanthin autoxidálhatósága azért vált érdekessé, mert az irodalomban vannak adatok arra vonatkozóan, hogy a teljesen tiszta Zeaxanthin nem autoxidálható /7, 8/. A Bodea elmélet szerint mindazok a carotinoidok, melyek jenen gyűrűje a 3, 3' helyen funkciós csoportot hordoznak, nem autoxidálhatók. Így pl. a Rhodoxanthin, amely a 3,3' helyen carbonyl csoportot tartalmaz, továbbá a 3,3'-dioxi α -carotin a Lutein, amelyek levegővel szemben nagy ellenállást mutatnak. Ez bizonyos ellentmondást jelent korábbi munkákban közöltekkel, így pl. Willstätter és Nieg /1, 2/ észleléseivel szemben. Bodea a 3,3' helyen funkciós csoportot tartalmazó carotinoidok különleges tulajdonságát azszal magyarázza, hogy ezeknél nincsen lehetőség a hidroperoxid gyök képződésére. Miután ez az első lépés kimarad, ennek a gyöknek bomlása sem szolgáltat atomos oxigént, így az autoxidáció nem játszódik le. Bodea és munkatársai egyik kísérleti munkájukban beszámolnak arról, hogy ha Zeaxanthint

semleges oldatban állni hagynak, levegő és nap -
fény hatásának kitéve, akkor sem történik semmi
változás, sem 30, sem 60, sem 90 nap után, sőt
még két év után sem, és a kromatográfiás anali-
ziséknél a kromatogrammban egyetlen csík keletkezik.
/8/. Ez a kísérleti eredmény teljes egészében
kétségszű, mert ha -tegyük fel- semmiféle
autoxidáció nem is lépne fel, de bekövetkezik a
Zeaxanthin isomer átalakulása./28, 29/. A Zeaxant-
hin izomerek a kromatogrammban élesen elválnak egy-
mástól. Az irodalom beszámol három Zeaxanthin iso-
mernek kristályos állapotban történő elválasztásáról
is./30, 31, 32/. Az izomerizálódás egyszerű állás-
során beálló egyensúlyi folyamat, amelyet forralás-
sal, vagy jó katalízissel gyorsíthatunk. Az autoxi-
dációs vizsgálathoz különleges tisztaságú, többször
kristályosított, kromatográfiásan teljesen egységes
Zeaxanthint, és p.a. tisztaságú acetont alkalmaztam.
Kísérleteimben sikerült az ismert izomereken kívül
a Zeaxanthin monoepoxidját, valamint monofurancidját
kimutatnom. Az a tény, hogy ezek a származékok az
autoxidáció során megjelentek, mutatja a Bodea féle
autoxidációs elmélet tarthatatlanságát. Az autoxidá-
ciós folyamat során jelenlévő atomos oxigén forrása
így bizonyítottan nem csak a 3,3'-hidroperoxidok
bomlásából származik. A Zeaxanthin származékok kelet-
kezését a következő reakcióval ábrázolhatjuk :

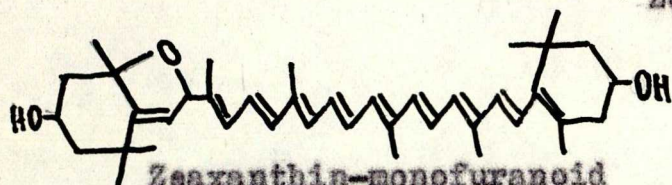


Zeaxanthin



Zeaxanthin-monoepoxid

/ Antheraxanthin /



Zeaxanthin-monofuranoid

/ Mutatoxanthin /

Összefoglalás

A homogén fázisban végzett autoxidációs kísérletek azt eredményezték, hogy mind a β -sorozatbeli festékek közül a β -carotin, a β -Kryptoxanthin, és Zeaxanthin, mind az α sorozatbeliek közül az α -carotin igen könnyen autoxidálódik, melyet egyidejűleg izomerizáció is kísér. A keletkezett reakciótermékek közül igen sok olyan származék van, amelyek a peroxid hatására is létre jönnek. Az autoxidációs folyamatnak aktív komponense a fény hatására disszociálódott oxigén molekula, amely addicionálódik a carotinoidok kettőskötésű rendszerére. További aktív oxigén atom forrás a kettőskötésű rendszerre ráakódott oxigén molekula, amely peroxid hidat képez és amelynek a bomlása vagy láncszakadással carotin carbonyleket, vagy pedig epoxidokat hoz létre. Nem helytálló a Edeca féle nézet, amely elméletében is, kísérleti eredményeinek következtetéseiben is kifogásolható, hogy a carotinoidok funkciós csoportot nem tartalmazó 3, 3' helyén hidroperoxi gyök keletkezik, amelynek bomlása hidroxilálódott carotinoidokat, valamint aktív oxigén atomot szolgáltat. Ez utóbbi folyamat magas hőmérsékleten lejátszódik a paraffin szénhidrogének esetében, /36, 37, 38, 39, 40 / azonban a többszörösen konjugált polién festékek kettőskötésű rendszere egészen más reakciókészséget mutat. Elsősorban a telítetlen rend-

szeren játszódnak le addíciós reakciók és csak egészen kis hányadban jut érvényre a hidrogént hordó szén atom szubsztitúciós reakciója. Így az autoxidáció lefutását illetően korántsem lehet egyetlen reakciómechanizmus szerint végbemenő folyamatot találni. Tény az, hogy a fő folyamat az oxigén atomnak vagy molekulának a carotinoid festék kettőskötési rendszerére történő addíciója. Oxigén atom addíciója epoxidot eredményez, oxigén molekula addícióját másodlagos folyamat is kíséri, amikor diepoxid, vagy dicarbonyl származék jön létre. Legkisebb a valószínűsége a Bodea elmélet szerint végbemenő folyamatnak van, amikor 3,3' helyen a carotinoid festék szubsztitúció útján köti meg a az oxigén molekulát, és az így keletkezett hidroperoxi gyök bomlik tovább, oxigén atomot, és hidroxilálódott carotinoidot szolgáltatva. A carotinoidok hypofázisossá válását nem hidroxilálódásuk, hanem alacsonyabb szénatomszámu carbonyl származékká történő lebomlásuk hozza létre. A carotinoidok autoxidációs folyamatának lefutását a festék többszörös polién szerkezete, nem pedig a láncvégi carbociklusok anomális reakció határozzák meg.

K i s é r l e t i r é s z

β -carotin autoxidációja

Sárgarépból izolált /42/ analitikai tisztaságu β -carotin 123 mg-ját 3000 ml analitikai tisztaságu acetonban feloldottam. Az oldódás lassan, egy nap alatt ment végbe. Teljes oldódás után 60 ml 0,01 n kénsavat adtam az oldathoz. A sav hozzáadásakor az oldat színe nem változott, látszólag semmi változás nem történt. Pár nap múlva az oldat enyhén megzavarosodott, fehér pelyhes csapadék keletkezett, azonban a savanyu acetones vakpróbában ugyan-
osk megjelent az aceton ilyentipusu polimerizációs terméke /43/. Az acetones oldatot 5000 ml-es Erlenmeyer lombikban állni hagytam szobahőmérsékleten, diffúz nappali fényben.

Feldolgozás 15 nap után :

750 ml acetones oldatot 250 ml-es részletekben átvittem 250 ml benzínbe. A mosóvizet benzín hozzáadással teljesen festékmentesre mostam. Amikor a benzínes rész már teljesen acetonmentes volt /jodoform próba/, hozzáadtam négyszer 50 ml 90 %-os vizes metanolt. A metanolos részbe átment festéket leválasztottam, és éterbe vittem át. Epifázisosként viselkedő festékek a benzínes, hypofázisos festékek az éteres részben voltak.

Epifázisos rész koncentrációja: 15,750 mg

Összkoncentráció 91,4 %-a

Hypofázisos rész koncentrációja: 1,488 "

Összkoncentráció 8,6 %-a

17,238 mg

Pulfrich mérések alapján az
eredeti oldat 750 ml -ének
festékkoncentrációja a 15.

nap után : 18,000 mg
Feldolgozás során a veszteség: 0,772 "

Hypofánsos rész feldolgozása :

Éteres részt szárazra pároltam, kevés benzolban fel-
oldottam, és fele mennyiségű benzint adtam hozzá. Ez-
után végeztem a kromatografálást CaCO_3 adszorbensen ,
30 x 200 mm-es oszlopon, benzol-benzin oldószerral.

Kromatogramm :

Spektrum /benzol/

1.	Rácsapódott rész / 9 csikból álló sávna/	 /489/	/452-
2.	2 mm vörösesbarna	//494//	//459//
3.	5 " halványbarna /nem egységes/	//452//	
4.	5 " rózsaszín	 /496/	/465/
5.	5 " halványrózsaszín	 /500/	/463/
6.	3 " okkersárga	 /473/	//457//
7.	1 " okkersárga	 /461/	//456//
	40 " üres sávna		
8.	10 " vörössárga	 /496/	/467/

A benzolos spektrum meghatározása után a 2. , 4. és 8. anyagot ujrakromatografáltam :

Kromatogramm :

Spektrum /benzol/

2. 2 mm vörösesbarna

- 10 mm halvány barna /eldobva/
21. 5 " rózsaszín /488/ /457/
3 " halványsárga/eldobva/

4. 5 mm rózsaszín

- 3 mm barnás /eldobva/
41. 5 " rózsaszín /487/ /459/
3 " sárga /eldobva/

8. 10 mm vörössárga

- 3 mm barnás /eldobva/
81. 5 mm halványrózsaszín /484/ 454
2 mm sárgás /eldobva/

21 és 41 -es festék ismeretlen szerkezetű β -carotin-carbonyl származék lehet.

81-es festék viselkedése alapján lehetne Kryptoxanthin, azonban oldószeres megoszlásnál visszament az epifázisos részbe.

Epifázisos rész feldolgozása

225 ml benzines részt Na_2SO_4 -on megszáritottam, majd bepároltam. Felvettem a száraz maradékot 40 ml benzinbe, és $\text{Ca}/\text{OH}/_2$ -on kromatografáltam, 50 x 300 mm-es oszlopon.

Kromatogramm :

Spektrum /benzin/

1.	1	mm barna		/486/	/464-
2.	2	" lila		/502-	
3.	1	" sárga		490	<u>456</u>
4.	40	" sárgás		479	446
5.	50	" narancssárga		483	452
6.	40	" okkersárga		475	443
7.	2	" halványnarancssárga	..	//476//	//446//
8.	2	" okkersárga		/468/	/440/

1, festék jellegtelen, elmosódott spektrummal

2. " semi- β -carotinen a spektrum és a kromatogrammban mutatott helyzet alapján.

3. " β -carotin monofuranoid, Mutatochrom.

4. " β -carotin monoepoxid

5. " β -carotin

6.7.8. festékek β -carotin izomerek

A további feldolgozás során az 1. 2. 3. 4. és 6.-os anyagokat ujrakromatografáltam :

Kromatogramm :

<u>1.</u>	<u>1</u>	<u>mm</u>	<u>barna</u>		Spektrum/benzin/	
11.	2	mm	okkersárga		leolvaashatatlan	
12.	2	"	vörörses		/486/	/458/
<u>2.</u>	<u>2</u>	<u>mm</u>	<u>lila</u>			
21.	2	mm	okkersárga		//484//	//455//
	10	"	üres			
22.	10	"	rózsaszín		/486/	/455/
	40	"	üres			
23.	10	"	rózsaszín		//487//	//458//
<u>3.</u>	<u>1</u>	<u>mm</u>	<u>sárga</u>			
31.	2	mm	vörös		/500/.	/448/
32.	2	mm	halványsárga		//495//	//467//
	2	mm	barna /eldobva/			
33.	5	mm	citromsárga		<u>456</u>	/425/

4. festéket bepárltam, 20 ml éterbe felvettem, és 15 csepp jégecetes sósavat adtam hozzá. Egy órai állás után megismételtem a sav hozzáadást. Na/HCO₃-os vízzel átmostam, szárítottam, majd bepárlás után benzinben felvettem és ujrakromatografáltam.

<u>4.</u>	<u>40</u>	<u>mm</u>	<u>sárgás</u>		
41.	1	mm	barnássárga	//483//	//453//
42.	1	"	sötétnarancs	//483//	//453//
43.	1	"	okkersárga	 457	/425/
44.	10	"	halványnarancs	 /478/	/448/
45.	20	"	sötétnarancs	 /481/	449

6. festéket nitrogén áramban forraltam egy óráig át, bepároltam és ujrakromatografáltam.

<u>6.</u>	<u>40</u>	<u>mm</u>	<u>okkersárga</u>		
61.	20	mm	narancssárga	 482	449
62.	20	"	okkersárga	 475	443

62. festéket ismét forraltam nitrogén áramban egy óráig keresztül, és ismét kromatografáltam.

621.	10	mm	narancs	 482	449
622.	10	"	okkersárga	 475	443

1. festék jellegtelen

2. " ujrakromatografálva adta a β -Kryptoxanthin spektrumu 22-es festéket. Ezt azonban összekromatografáltam nativ β -Kryptoxanthinnal, amelytől élesen elvált. A 22-es festék rózsaszínnel adszorbeálódott, míg a tiszta β -Kryptoxanthin okkersárgán.

3. festék ujrakromatografálva adta a semi- β -carotinon /?/ spektrumu 31-es, az oxi-semi- β -carotinon /?/ spektrumu 32-es és a β -carotin-monofuranoid, Mutatochrom spektrumu 33-as festékeket. A 31, és 32.-es festékek azonosítására nem volt más lehetőség a rendelkezésre álló kevés anyag miatt.
4. festék a savazás után ujrakromatografálva adta a β -carotin-monofuranoid, β -carotin-monooxid, valamint az izomer Neo- β -carotin-U spektrumu 43, 44, valamint 45-ös festékeket, a kiértékelhetetlen 41 és 42-es festékek mellett.
6. festék β -carotin izomer, amelyet forralással lehetett visszaalakítani az alapvegyületté.

Feldolgozás 20 nap után:

A 20. nap alkalmával koncentrációmeghatározást végeztem a törzsoldatból.

2250 ml törzsoldat koncentrációja : 34,20 mg
Ebből az oldatból vettem ki 1500 ml-t /előző meghatározás kétszeres mennyisége/. Acetones oldatot benzinbe vittem át, a benzines részt acetontmentesre mostam, szárítás után bepároltam. Metanolos -benzines megoszlás alapján szétválasztottam a hypofázisosan viselkedő részt az epifázisos festéktől. A metanolos részt 6-

terbe vittem át. Mind a benzines, mind az éteres
részből koncentrációmeghatározást végeztem.

Epifázisos rész koncentrációja :	21,000 mg
összkoncentráció 89,62 %-a	
Hypofázisos rész koncentrációja:	2,430 mg
összkoncentráció 10,38 %-a	
	23,430 mg

Az 1500 ml festékkoldatban lévő festék

koncentrációja a 20. nap után	23,400 mg
Feldolgozás során az eltérés :	0,030 mg

Hypofázisos rész feldolgozása

Éteres részt bepároltam, 25 ml benzolba feloldottam,
benzinnel hígítottam, majd CaCO_3 -os, 40 x 300 mm-es
oszlopon kromatografáltam

Kromatogramm :

Spektrum /benzol/

1.	Kiesapódott rész 7 db 1 mm-es csík		leolvashatatlan
2.	2 mm rózsaszín		/500-
3.	1 " sárga/nehezen vágható ki/..		leolvashatatlan
4.	2 " rózsaszín		4//496// //465//
5.	3 " halvány okker		/480-
6.	3 " sötét okker		/456-
7.	5 " halványnarancssárga		//452//
8.	10 " halványsárga		/491/ /460/



Epifázisos rész feldolgozása

Benzines részt megessáritottam, majd bepárlás után a száraz maradékot 50 ml benzinbe ismét feloldottam. A kromatografálást 60 x 300 mm-es Ca(OH)₂-os oszlopon végeztem :

Kromatogramm :

Spektrum /benzin/

1.	1 mm	sárga		
	1 "	barna		
	2 "	ciklámen		
	2 "	okkersárga		
2.	30 "	halványnarancssárga.....	481	449
3.	30 "	sötét narancssárga	483	452
4.	30 "	okkersárga	475	443

As 1. részt ujrakromatografáltam 30 x 200 mm-es Ca(OH)₂-os oszlopon benzín-benzol keverékoldószerekkel fejlesztve a kromatogrammot:

11.	2 mm	okkersárga	//471//	
	1 "	vörösesbarna		
12.	2 "	okkersárga	/475/	/421/
	1 "	rózsaszín		
13.	20 "	halványrózsaszín	486	456
14.	20 "	sötétrózsaszín	//492//	//468//
15.	20 "	rózsaszín	//486//	//457//
16.	10 "	nagyon halvány	/ 456/	//419//
		rózsaszín		

17.	20 mm halvány okkersárga	475	428
18.	20 mm halványsárga	455	/426/
19.	lefutott rész	455	/423/

Az eredeti kromatogrammban a 2. festék a β -carotin neo- β -carotin-U isomerje, mellette kevés β -carotin monoepoxid. A 3. festék változatlan β -carotin volt, a 4. festék ismét isomer, a neo- β -carotin.

Az ujrakromatografált 1. festékből a 11-es festék a β -carotin diepoxidja. Ebben a sorozatban a 17-es festék a β -carotin monofuranoidja volt. A többi festéknek megnéztem a sósavval szemben mutatott viselkedését. Ehhez a vizsgálathoz bepároltam a benzines oldatokat, és pár ml éterbe felvettem. Az így elkészített éteres oldathoz adtam pár csepp koncentrált sósavat. A sor összes tagja kék színeződést adott, jelölül annak, hogy ezek valamilyen epoxid származékok valamennyien. Megvizsgáltam külön külön az oldószeres megoszláskor mutatott viselkedésüket, amely a következő volt : a sor első két tagja 95 %-os vizes metanolban megoszlik, 90 %-os vizes metanol és benzín között epifázisosan viselkedik. Ugyanakkor a sorosat összes többi tagja mind 95, mind 90 %-os vizes metanol benzín között megoszlást mutat, jelölül annak, hogy ezek a festékek nem tiszta epifázisos tulajdonságaik már. Ez érthető is a sósavas reakció alapján, amely mutatta, hogy ezek a festékek valamelyik kettőskötésükön epoxidálódtak.

Feldolgozás 40 nap után :

A 40. nap alkalmával végzett koncentrációmeghatározás alapján a tűrszoldat festékkoncentrációja :

		5,330 mg
Epifázisos rész koncentrációja:.....		3,250 "
Hypofázisos rész - " -	:	2,080 "

Hypofázisos rész feldolgozása

Éteres részben lévő hypofázisos anyagot bepároltam, a maradék olajosan csillogó vörös anyag. Kevés benzolban feloldottam, kétszeres mennyiségű benzint adtam hozzá, és 30 x 200 mm-es CaCO_3 oszlopon kromatografáltam. A festék kifejlesztésére benzín-benzol elegyet használtam.

Kromatogramm :

Spektrum /benzol/

- | | | | |
|----|---------------------------------------|-------|---------------------|
| 1. | 30 mm többréteges barna és sárga rész | | /490- |
| 2. | 2 " rózsaszín | | /- |
| 3. | 10 " sárgásbarna | | / 484- |
| 4. | 5 " vörös | | /- |
| 5. | 2 " sárga | | |
| | 5 " vörös | | //496// //465// |
| 6. | 10 " halvány okker | | /- |

2. 2 mm rózsaszín ujrakromatografálva
 2 mm barnássárga /kidobva/
21. 5 " sárgásbarna /-
22. 5 " rózsaszín /-

A hypofázisios részbe került festékek kromatogramja és spektruma mutatja, hogy ezek a származékok főleg lebomlástermékek, amelyeknek határozott spektruma nincsen, kettőskötésű rendszerükben megszűnt a konjugáció, akár láncszakadással, akár a kettőskötésre rakódott epoxidok folytán.

Epifázisios rész feldolgozása

Benzines részt szárítás után bepároltam, ismét kevés benzinben oldottam, majd kromatografáltam 30 x 200 mm-es Ca(OH)₂ oszlopon.

Kromatogramm :

Spektrum /benzin/

1. 2 mm barna
 1 " barna
 1 " vöröses barna
 2 " vöröses barna
 2 " barna
2. 2 mm okkersárga
 2 " barna

3.	10 mm	sárga		/453-	
4.	10 "	halványsárga		476	446
5.	20 "	halványnarancssárga.		489	449
6.	10 "	halványsárga		/476/	/444/

1. festék uirakromatografálva

	1 mm	rácsapódott			
11.	2 "	rózsaszín		//488//	//456//
	5 "	barnásvöröms			
12.	10 "	narancsvörörs		486	454
13.	20 "	narancsvörörs		/485/	/454/
14.	20 "	okkersárga		/456/	
15.	20 "	diffuz halványsárga.		/456/	

11. festék uirakromatografálva

	1 mm	rácsapódott			
111.	3 "	rózsaszín		//489//	//459//
112.	2 "	halványrózsaszín.....		//489-	

12. festék uirakromatografálva

	2 mm	halványrózsaszín			
121.	3 "	rózsaszín		//489//	//459//
	1 "	halványsárga			

13. festék uirakromatografálva

	3 mm	halványrózsaszín			
131.	5 "	rózsaszín		/486/	/453/

14. festék ujrakromatografálva

2 mm rózsaszín

141. 10 " halványsárga //456//

2. festék ujrakromatografálva

2 mm barnás

21. 5 " okkersárga 456.5 424

1. festék többszöri ujrakromatografálás eredményeként a következő határozott spektrumu származékokat adta : 12-es festék β -apocarotinál, 15-ös festék Mutatochrom, valamint a 141-es festék ugyancsak Mutatochrom. A 121 és 131-es festék spektruma, valamint megoszlásos viselkedése alapján lehetett volna β -Kryptoxanthin. Nativ festékekkel való összekromatografáláskor azonban élesen szétvált a két festék, és más színnel is kötődtek. Így ennek a keletkezése nem következett be.

2. festék a szétkromatografálás után határozottan Mutatochromnak adódott.

3. festék β -carotin

4. festék β -carotin-monoepoxid

5. és 6. festék β -carotin izomerek.

g- Kryptoxanthin autoxidációja

30 mg paprikahéjból izolált g-Kryptoxanthint feloldottam 500 ml p.a. acetonban, hozzáadtam 10 ml 0,01 n kénsavat, és az oldatot szobahőmérsékleten állni hagytam. A huszadik napon dolgoztam fel az oldatot.

Törzsolát összkonzentrációja: 15,200 mg.

Epifázisos rész koncentrációja:..... 9,680 "

Hypofázisos rész - " - :..... 5,460 "

Epifázisos rész feldolgozása

Benzines részt az oldószeres megoszlás után bepároltam, majd ismét benzinbe felvettem, és 40 x 300 mm-es oszlopon kromatografáltam Ca(OH)₂ adszorbenst használva.

Kromatogramm :

Spektrum /benzin/

1.	2 mm	narancssárga		457	
2.	2 "	barna		457	/423/
3.	2 "	halványokker		455	422
4.	15 "	okkersárga		482	450
5.	5 "	sárga		478	447

1. festék ujrakromatografálva

	1 mm rácsapódott rész		
11.	3 " narancssárga	456	428
	2 " drapp		

2. festék ujrakromatografálva

21.	3 mm drapp	456	427
22.	5 " világos drapp	456	427
23	1 " sárga	455	422

3. festék ujrakromatografálva

31.	1 mm drapp		
32.	3 " sárga	455	422

4. festék ujrakromatografálva

	2 mm sárga		
41.	5 " halványnarancs	//478//	//452//
42.	3 " narancsvörös	481	451
	2 " sárga		

5. festék ujrakromatografálva

51.	3 mm narancsvörös	480	450
52.	2 " sárga	/475/	445

1. festék a többszöri ujrakromatografálás, és sósavas reakció eredményeként β -Kryptoxanthin mono-epoxid.
2. festék β -Kryptoxanthin-monoepoxid
3. festék β -Kryptoxanthin-monofuranoid
4. és 5. festék β -Kryptoxanthin izomerek.

Hypofásisos rész feldolgozása

Éteres részt az oldószeres megoszlás után bepároltam, benzolban felvettem, kevés benzint öntöttem hozzá, majd 40 x 300 mm-es oszlopon CaCO_3 adszorbent használva kromatografáltam.

Kromatogramm :

Spektrum /benzol/

1.	10 mm	diffúz sárga		//468...	/469-
2.	5 "	halványsárga		/479-	/462-
3.	5 "	rózsaszín		/491-	/465-
4.	2 "	citromsárga		//474//	//443//
5.	5 "	halványsárga		//465//	//436//
6.	30 "	halványsárga		//464//	
7.	5 "	sárga			
	3 "	üres			
	5 "	sárga		/492/	/461/

A hypofázisos festékek kromatografálásánál, és abszorpciós maximumaiknál látható volt, hogy ebbe a részbe kerültek a β -Kryptoxanthin autoxidálódott bomlástermékei. A festékeknel sorra oldószeres megoszlást végeztem, és ennek eredménye -ként az első két festék mutatott megoszlást 90 %-os vizes metanol-benzin között, míg a többi festékkomponens ilyen körülmények között epifázisos tulajdonságot mutatott. Ha keletkezett volna az autoxidáció eredményeként Zeaxanthin a reakció -elegyben, úgy akkor az első két festék között kellett volna lennie. A spektrum, valamint a kötődött festék színe mutatta, hogy ez nem lehetett Zeaxanthin. A többi festékkomponens diffúz, nehezen kiértékelhető abszorpciós maximuma arra engedett következtetni, hogy alacsonyabb szénatomszámu β -Kryptoxanthin bomlástermék volt jelen.

Zeaxanthin autoxidációja

Paprikahéjból izolált, többször átkristályosított, kromatográfiásan egységes 100 mg Zeaxanthint feloldottam 2500 ml p.a. acetonban. Szobahőmérsékleten állni hagytam, majd a huszadik napon az acetonos oldatot átvittem 250 ml benzolba, acetonmentesre történő mosás után szárítottam és bepároltam. A csillogó kristályos maradékot 50 ml benzolban ismét feloldottam, majd 40 x 300 mm-es oszlopon CaCO_3 adsorbensen kromatografáltam.

Kromatogramm :

Spektrum /benzol/

1.	5	mm	okkersárga		490	458
2.	2	"	narancssárga		492	460
3.	5	"	halványsárga		/489/	456
4.	5	"	sötétnarancssárga		490	461
5.	2	"	zöldessárga		/-	
6.	10	"	barnássárga		490	457
7.	10	"	okkersárga		491	460
8.	50	"	narancssárga		496	463
9.	30	"	halványsárga		/457/	

6. és 7. festéket bepárolom, a száraz, olajosan csillogó anyagot éterben oldom, majd 10-15 csepp sósavas ecetsav eleggyel megsavanyítom. A sava-

nyitás után egy órát állni hagytam, majd savmentesre való mosás után bepároltam. A maradékot felvettem benzolba, és kromatografáltam.

6. festék újra kromatografálva

	1 mm piros		
61.	5 " világossárga	467	437
	2 " vörösesbarna		

7. festék újra kromatografálva

	2 mm nem egységes barna		
71.	5 " kettős sárga csik	467	434
	5 " piros		
72.	2 " sárga	<u>468</u>	<u>437</u>

Az első kromatogramban az első négy festék az irodalomból ismert Zeaxanthin izomerek. Az 5. festék kiértékelhetetlen. A 6. és 7. festék a Zeaxanthin monoepoxidja, amelyet savas átalakítással Zeaxanthin-monofuranoiddá lehetett alakítani.

α -carotin autoxidációja

Paprikahéjból izolált, kromatográfiásan egységes 30 mg α -carotint 750 ml p.a. acetonban feloldottam, és 15 ml 0,01 n kénsavat adtam hozzá. Az oldatot szobahőmérsékleten, diffúz nappali fényen állni hagytam. A huszadik napon dolgoztam fel az autoxidációs terméket.

Összkoncentráció : 13,80 mg
Epifásisos rész koncentrációja: 12,48 "
Hypofásisos rész - " - : 1,24 "

Hypofásisos rész feldolgozása

Éteres rész bepárlása után a maradékot benzolban oldottam, majd benzol hozzáadása után 20 x 200 mm-es szlopon CaCO_3 adszorbensen kromatografáltam.

Kromatogramm :

Spektrum /benzol/

1.	1 mm	barna		/ 460-
2.	2 "	drapp		/ 458-
3.	5 "	narancssárga		// 468// //453//
4.	1 "	sárga		/-

A hypofázisos festékek kromatogramja és spektrumaik elmosódottak, semmiféle határozott szerkezetű carotinoiddal nem lehetett azonosítani.

Epifázisos rész feldolgozása

Benzines részt bepároltam, majd ismét kevés benzinbe vettem fel, és 40 x 300 mm-es cszlopon kromatografáltam az anyagot Ca/OH_2 adszorbenst használva.

Kromatogram :

Spektrum /benzin/

1.	5 mm	rácsapódott barna	/451/	/421/
	2 "	sárgászörűs		
2.	2 "	okkersárga	451	421
3.	3 "	sárgásbarna	475	446
4.	5 "	téglavörűs	//473//	//449//
5.	15 "	citromsárga	<u>450</u>	<u>421</u>
6.	10 "	okkersárga	474,5	446
7.	20 "	sárga/nem egységes/	470	442
8.	60 "	okkersárga	476	445
9.	20 "	sárga	/474/	/440/

4. festék ujrakromatografálva

	2	mm	rácsapódott barna		
	2	"	halványsárga		
41.	5	"	rózsaszín	498	/480-
	2	"	halványsárga		
42.	5	"	narancsvörös	/495-	
	3	"	halványsárga		

6. festék ujrakromatografálva

	2	"	rácsapódott barna		
	2	"	halványsárga		
61.	15	"	narancssárga	<u>476</u>	<u>447</u>
	3	"	citromsárga		

8. festék ujrakromatografálva

	2	mm	narancssárga		
	5	"	üres		
81.	20	"	narancssárga	<u>476</u>	<u>446</u>
	2	"	világossárga		

9. festék ujrakromatografálva

	10	mm	narancssárga		
91.	20	"	világossárga	470	440

3. festék feldolgozása :

A 3. festék benzines oldatával metanolos megoszlást végeztem, mely eredményeként a következőket lehetett megállapítani : mind 90 %-os, mind 95 %-os metanolban epifázisosként viselkedik a festék. 95 %-os víz-es metanolban enyhén színeződik az alsó fázis. Annak eldöntésére, melyik komponens megy át az alsó fázisba, ujkromatografálom a festéket.

	2	mm	rácsapódott barna		
	5	"	üres		
31.	5	"	narancssárga	476	445
32.	3	"	halványrózsaszín	/474/	/447/

Egyenként elvégzett megoszlásnál a 31. festék epifázisosként viselkedett, a 32. festék a 95 %-os metanolban enyhén színeződik.

7. festék feldolgozása :

a 7. festék benzines oldatát bepároltam, éterben feloldottam, majd savkeverékkel állni hagytam egy órán át. Kimosás, szárítás után bepárlom, benzinben oldom, és kromatografálom :

	1	mm	rózsaszín		
71.	15	"	sárga	473	443
72.	20	"	citromsárga	<u>475</u>	444

1. festék kicsepódott autoxidációs termékeket tartalmaz, nyomokban megkötődött ebben a részben az α -carotin-monofuranoidja is.
2. festék az α -carotin-monofuranoid, a Flavochrom
3. festék a kromatogrammban mutatott helyzet alapján lehetne lutein, az α -carotin dioxi származéka. Oldószeres megoszláskor mutatott viselkedése azonban azt mutatta, hogy tipikusan epifázisosként viselkedik, így nem lehet az α -carotinnak oxi származéka, hanem valamilyen izomerje csupán.
4. festék ujrakromatografálásnál egy többszörösen összetett festékeveréknek adódott, jellegtelen spektrumu festékek és α -carotin jelenlétével.
5. festék az α -carotin-monofuranoidja.
6. festék a kromatogrammban mutatott viselkedése alapján lehetne α -Kryptoxanthin, azonban az ujrakromatografálás és együttes izomerizáció eredményeként α -carotint eredményezett. Így eredetileg α -carotin izomer volt.
7. festék az α -carotin monoepoxidja, melyet savval át lehetett alakítani monofuranoiddá.
8. festék α -carotin izomer
9. festék α -carotin-monoepoxid.

I r o d a l o m .

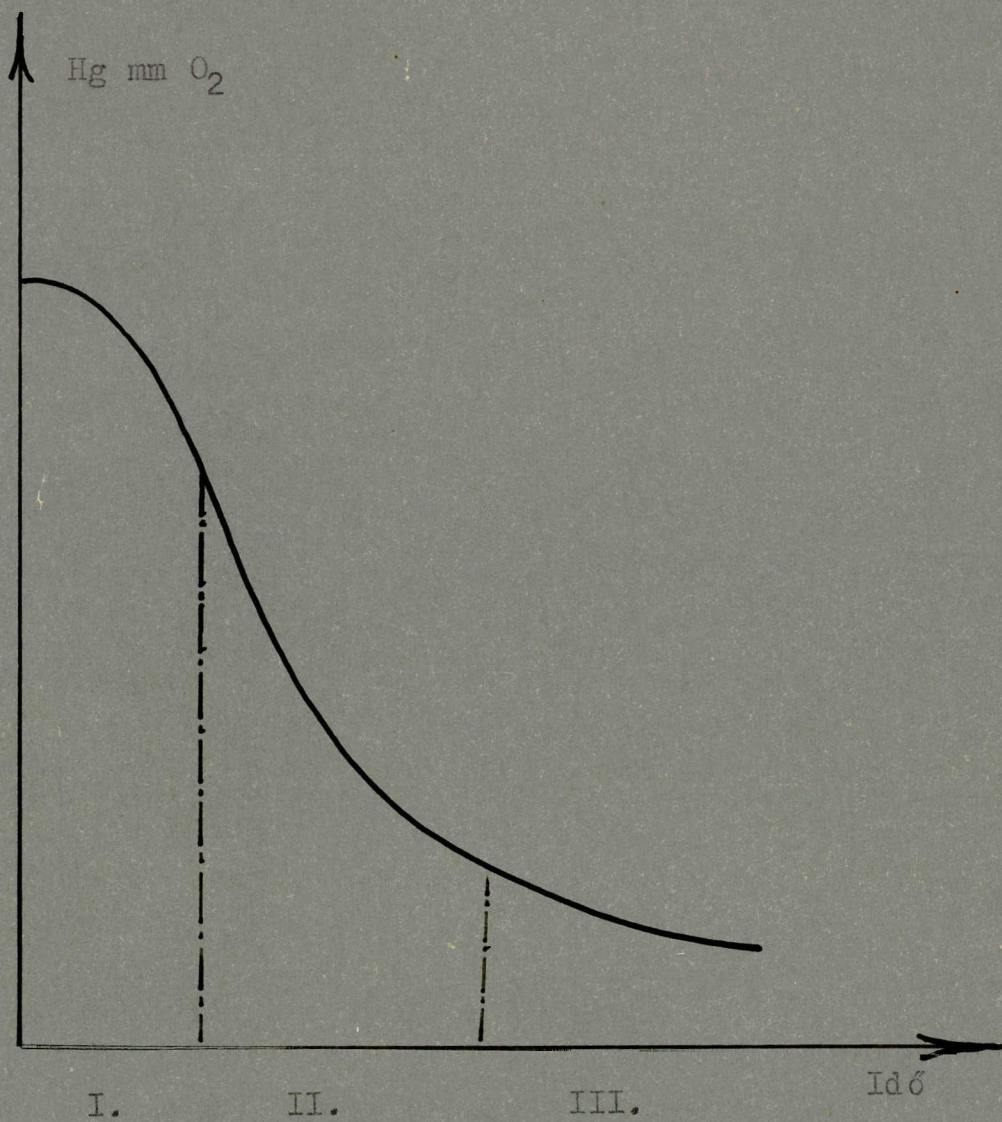
- 1./ R.Willstutter, M.Wieg : Liebigs Ann.355,26
- 2./ R.Willstutter,G.Escher : Zeitsch.Physiol.Chem.
64,47
- 3./ Cholnoky L.: Magyar Chemiai Polyóirat 36.évf.
- 4./ R.C.C.Baly, L.B.Davies : Proc.Roy.Soc.A.
116,219,1927
- 5./ E.Baur : Helv.chim.Acta 1936,19,1210
- 6./ A.J.Ewant : Proc.Roy.Soc.B. 1. 1915
- 7./ C.Bodea,E.Nicoara,M.Florescu,J.Gross : Revue de
chimie 1956,1,133
- 8./ C.Bodea,M.Florescu : Revue de chimie 1957,1. 81
- 9./ C.Bodea,E.Nicoara : Studii si cercetari de chimie
1955, 1. 243
- 10./ C.Bodea,E.Nicoara,E.Mecsa : Studii si cercetari
de chimie 1957,5. 17
- 11./ P.Karrer,E.Jucker : Helv.chim.Acta 28. 300,1945
- 12./ C.Bodea, E.Nicoara : Studii si cercetari de chimie
1956, 133,7.
- 13./ Cholnoky L.,Györgyfy K.,Nagy E.,Pánczél M.: A
M.T.A. Kém.Tud.Oszt.Közl. 5. 419, 1955
- 14./ C.Bodea, E.Nicoara : Liebigs Ann. 609,181, 1957
- 15./ Cholnoky L., Szabolcs J., Nagy E.,: A M.T.A.
Kém.Tud.Oszt.Közl. 11.57,1959

- 16./ P.Karrer, E.Jucker, J.Rutschmann, K.Steinlein :
Helv.chim.Acta 28. 1146, 1945
- 17./ H.Hock, O.Schraden : Naturwiss. 24, 159, 1936
- 18./ K.Zuzuki : Chem Zbl. 2. 526, 1935
- 19./ G.O.Schenck : Liebigs Ann. 584, 125, 1953
- 20./ W.Bergmann, H.B.Meyer : Liebigs Ann. 1959, 620, 76
- 21./ R.Kuhn, H.Brockmann : Ber. 66, 1319, 1933
- 22./ R.Kuhn, H.Brockmann : Liebigs Ann. 516, 120, 1953
- 23./ R.Kuhn, H.Brockmann : - " - . 516, 98, 1953
- 24./ P.Karrer, U.Sohnssen : Helv.chim.Acta 20. 688, 1937
- 25./ P.Karrer, E.Jucker : Helv.chim.Acta 29. 229, 1946
- 26./ P.Karrer, E.Jucker : - " - 28. 471, 1945
- 27./ P.Karrer, E.Jucker, J.Rutschmann : Helv. chim.
Acta 28. 1150, 1945
- 28./ L.Zechmeister, P.Tuzson : Nature 141, 249, 1938
B. 62. 2226,
- 29./ L.Zechmeister, P.Tuzson : B. 62.2226, 1929
- 30./ A.H.Cook : Journal chem. Soc. 1938 876
- 31./ L.Zechmeister, O.Frehden, P.Fischer Jörgensen
Naturwissenschaften 26. 495, 1938
- 32./ L. Zechmeister, L.Cholnoky, A. Polgár :
B. 72. 1678, 1939
- 33./ R.Kuhn, A.Winterstein : Helv. chim. Acta
11. 87, 1928
- 34./ R. Pummerer : B. 1099, 1928
35. / H. Euler, P.Karrer, O.Walker : Helv. chim. Acta
15. 1507, 1932

- 36./ W. Langenbeck, W.Fritzko : Chem. Techn. 2.116,
1950
- 37./ W. Fritzko, K.Müller : J.Liebigs Ann.
597, 167, 1957
- 38./ F.Asinger : Chemie und Technologie Paraffin -
Kohlenwasserstoffe. Berlin /1956/
- 39./ A.Rieche, E.Schnitz : B. 90. 1082, 1957
- 40./ S.Siegel, S.Cohburn : J.Am.chem. Soc. 73. 5494
1951
- 41./ H.S.Olcovich, H.A.Mattiel : J.Biol.Chem. 91.
105, 1931
- 42./ R.Kuhn, E.Lederer : B. 64. 1349, 1931
- 43./ Knoevenagel B. : B. 39, 3465

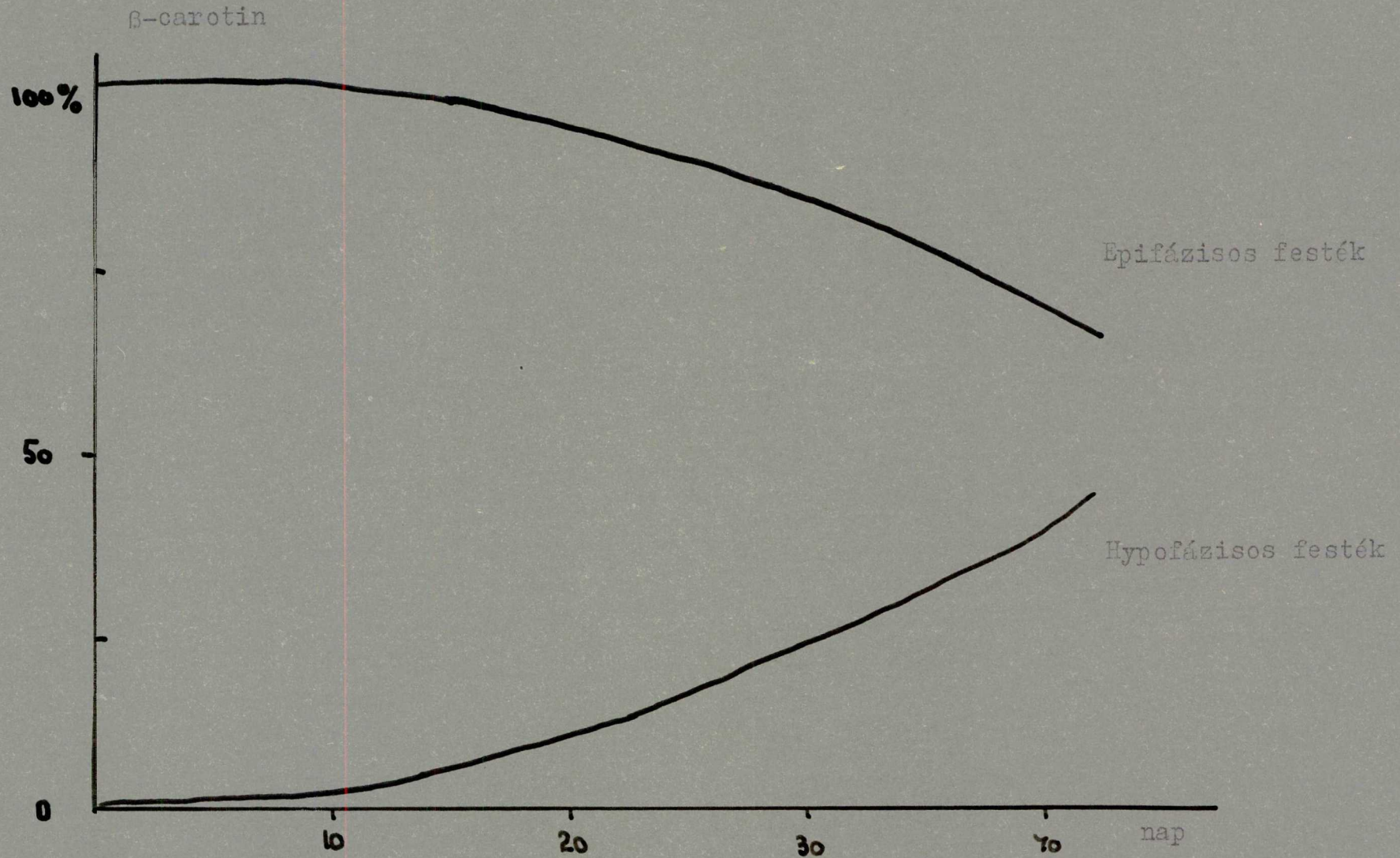
Köszönetet mondok Cholnoky László
egyetemi tanár Úrnak, aki a téma érdekességé-
re felhívta figyelmem, és aki munkámban érté-
kes tanácsaival a legmesszebbmenő módon segít-
ségenre volt.

I. ábra.



- I. Indukciós folyamat
- II. Oxidációs fő folyamat
- III. Utó, vagy teljes szintelenedési folyamat

II. ábra.



III. ábra

