

2. Bastiansen, O. and Cyvin, S. J. *Nature* **180** (1957) 980.
 3. Brodersen, S. and Langseth, A. *Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat. Fys. Skrifter* **1** (1956) No. 1.

Received September 17, 1958.

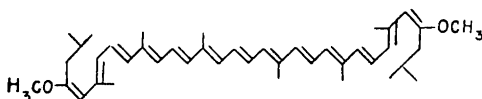
Two New Naturally Occurring Methoxyl-Containing Carotenoids

SYNNØVE LIAAEN JENSEN

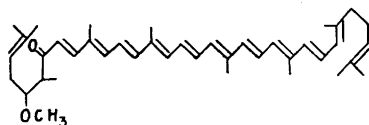
Institutt for Organisk Kjemi, Norges tekniske høgskole, Trondheim, Norway

Methoxyl-containing carotenoids have so far been restricted to the photosynthetic bacteria. Carotenoids hitherto known to contain methoxyl groups are:

1) Spirilloxanthin, isolated by van Niel *et al.*¹ in 1935 from old cultures of *Rhodospirillum rubrum*, and shown by comparison of analytical data² to be identical with rhodoviolascin, isolated the same year by Karrer *et al.*³ from mixed cultures of *Rhodovibrio* species. Karrer *et al.* have proposed the formula for spirilloxanthin⁴.

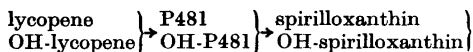


2) Pigment Y (Yellow) and Pigment R (Red), isolated from *Rhodospseudomonas spheroides*, and both shown by Goodwin *et al.*⁵ to contain one methoxyl group. For Pigment R Goodwin *et al.* have proposed the formula



and renamed it spheroidenone⁵.

Kinetic experiments performed by Stanier *et al.*⁶ to establish the route of carotenoid synthesis in the photosynthetic, non-sulphur purple bacterium *Rhodospirillum rubrum*, showed that the following transformation occurs quantitatively during growth:



The structures of the carotenoids P481 and OH-P481 are not known. The designation Pigment 481 was given by Goodwin *et al.*⁷ from the main absorption band in petroleum ether.

During endogenous carotenoid synthesis (anaerobically in light) washed cells of *Rhodospirillum rubrum* previously grown in the presence of diphenylamine, produced considerable amounts of P481 and OH-P481, whereas only a limited synthesis of spirilloxanthin normally was observed. This observation led to the assumption that P481 and OH-P481 were carotenoids with the same C₄₀ skeleton as lycopene, and that lack of intracellular methyl donors limited the endogenous spirilloxanthin synthesis⁸.

In the investigation now reported the presence of methoxyl groups in crystalline, chromatographically pure P481 and OH-P481 was indicated by IR-absorption bands at 1 078 cm⁻¹ (KBr discs).

Quantitative methoxyl determinations were carried out according to the modified method of Inglis⁹, and gave the following results:

Carotenoid	% OCH ₃ found	% OCH ₃ calculated	based on formula
P481	5.51	5.48	C ₄₀ H ₅₅ (OCH ₃)
OH-P481	5.33	5.31	C ₄₀ H ₅₄ (OH)(OCH ₃)

These results establish the presence of one methoxyl group in both P481 and OH-P481.

The fact that P481 and OH-P481 are C₄₁ compounds is not in accordance with our previous suggestion. However, this finding fits well the role that has been ascribed to these two carotenoids as biosynthetic intermediates between lycopene (C₄₀H₅₆) and spirilloxanthin (C₄₂H₆₀O₂)⁶.

Work on the chemical structure of P481 and OH-P481 is in progress.

The author is indebted to prof. R. Y. Stanier, Dept. of Bacteriology, University of California, Berkeley, for providing facilities for the cultivation of mass cultures of *Rhodospirillum rubrum* in his laboratory, to Mr. Charles E. Spotts for skilled assistance, and to prof. N. A. Sørensen, NTH, for inspiring interest in this work.

This work was partly performed at University of California, Berkeley, with a Haakon Styri Fellowship, and partly at Norges tekniske høgskole with a grant from the latter institution.

1. van Niel, C. B. and Smith, J. H. C. *Arch. Microbiol.* **6** (1935) 219.
2. Polgå, A., van Niel, C. B. and Zechmeister, L. *Arch. Biochem.* **5** (1944) 243.
3. Karrer, P. and Solmssen, U. *Helv. Chim. Acta* **18** (1935) 1306.
4. Karrer, P. and Koenig, H. *Helv. Chim. Acta* **23** (1940) 460.
5. Goodwin, T. W., Land, D. G. and Sissins, M. E. *Biochem. J.* **64** (1956) 486.
6. Liaaen Jensen, S., Cohen-Bazire, G., Nakayama, T. O. M. and Stanier, R. Y. *Biochem. et Biophys. Acta* **29** (1958) 477.
7. Goodwin, T. W. and Land, D. G. *Arch. Microbiol.* **24** (1956) 305.
8. Inglis, A. S. *Microchimica Acta* **1957** 677.

Received September 22, 1958.

Notiz über α -Phenoxyhydrozimtsäure

H. SEBELIUS*

Vor etwa vierzig Jahren hat der Verf. am Chemischen Institut der Universität Lund auf Veranlassung von Professor J. M. Lovén die α -Phenoxyhydrozimtsäure mit Hilfe der aktiven α -Phenäthylamine¹ in ihre optisch aktiven Komponenten gespalten und einige vorläufige Ergebnisse darüber publiziert². Ehe die Untersuchung für andere Arbeiten unterbrochen wurde, lagen noch einige Resultate vor, die sich unter anderem auf die Säureamide bezogen. Für ihre Darstellung wurde ein Verfahren erprobt, das einfach und mit vorzüglicher Ausbeute zu so gut wie analysenreinen Substanzen direkt führte und wahrscheinlich auch für andere α -Phenoxykarbonsäuren verwendbar ist. Verschiedene Derivate dieser Säuren haben ja in der letzten Zeit als Pflanzenwachstumsregula-

toren bedeutendes Interesse erreicht, und in diesem Zusammenhang verdienen die hierauf bezüglichen Säureamide Aufmerksamkeit.

Das Verfahren zur Darstellung der Säureamide war folgendes: Die Äthylester der Säuren wurden in der etwa zehnfachen Menge mit Ammoniak bei -10°C gesättigten Äthylalkohols aufgelöst und in gut verschlossenen, starkwändigen Gefäßen rund zehn Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach dieser Zeit hatten sich die gebildeten Amide in centimeterlange, gut entwickelte Prismen ausgeschieden.

Das Amid der Racemensäure schmolz bei 145°C und war in Wasser, Alkohol und Äther schwer löslich. Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl gab 5,7 % N, ber. 5,8 %.

Der für die Darstellung des Amids der linksdrehenden α -Phenoxyhydrozimtsäure verwendete Äthylester hatte bei 14 mm Hg den Siedepunkt 198°C und die spezifische Drehung in Alkohol $[\alpha]_{\text{D}}^{18} - 20^{\circ}$, in Chloroform $[\alpha]_{\text{D}}^{18} - 24^{\circ}$. Das nach dem oben angegebenen Verfahren erhaltene Amid kristallisierte sehr schön, gab bei der Analyse den berechneten Stickstoffgehalt von 5,8 % N und schmolz bei 147°C , also unbedeutend höher als das Amid der Racemensäure. Wegen der Schwerlöslichkeit des Amids in Alkohol wurde die Drehung in Aceton bestimmt: $[\alpha]_{\text{D}}^{18} - 11^{\circ}$. Auffallenderweise zeigte es in Chloroform entgegengesetzte Drehungsrichtung, $[\alpha]_{\text{D}}^{18} + 26^{\circ}$. Die Drehungsveränderung wurde damals als Resultat einer relativ festen Anlagerung von Chloroform an die Amidgruppe gedeutet. In Eisessig, wo man eine derartige selektive Solvatisierung vermuten konnte, war die Drehung ebenfalls positiv, nämlich $[\alpha]_{\text{D}}^{18}$ rund $+11^{\circ}$. Die Drehungsmessungen wurden mit einem alten, wenig empfindlichen Polarimeter und ziemlich bescheidenen Substanzmengen ausgeführt und machen daher keinen Anspruch auf Präzision.

1. Lovén, J. M. *J. prakt. Chem.* (2) **72** (1905) 307.
2. Sebelius, H. *Festschrift utgiven av Kem.-Min. fören. Lund* (1918) 87.

Eingegangen am 3. Oktober 1958.

* Adresse: Statens Lantbrukskemiska Kontrollanstalt, Stockholm 50, Schweden.