

BOLETIN DEL INSTITUTO DE QUIMICA U. N. A. M.

DIRECTOR, DR. F. OROZCO D.

REDACCION:

DR. A. MADINAVEITIA

QUIM. FARM. H. ESTRADA OCAMPO.

QUIM. J. F. HERRAN.

Dirección: Calle de las Cruces 5, Tacuba, D. F.

AÑO II.

DICIEMBRE 1946.

NUM 2.

FITOFLUENO*

Por L. Zechmeister y A. Sandoval.

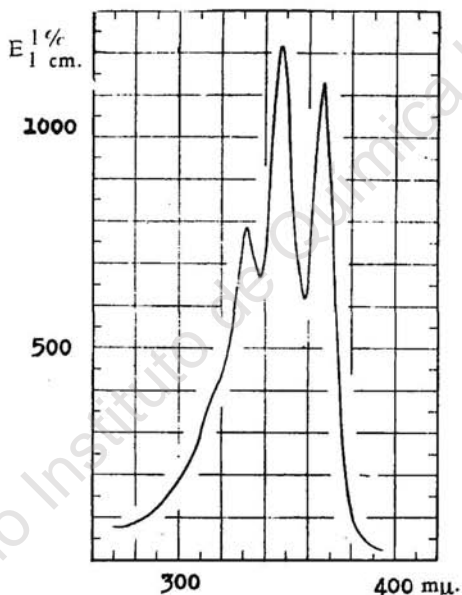
Contribución núm. 1022 de los laboratorios químicos Gates y Crellin. Instituto Tecnológico de California. *Traducido del Journal of the American Chemical Society. 68. 197 (1946)

Se anunció hace algún tiempo que se puede separar por cromatografía de extractos de ciertas plantas un polieno incoloro que posee un espectro de absorción característico y una fuerte fluorescencia a la luz ultravioleta.¹ Después encontramos que este compuesto, llamado "fitoflueno", está sumamente extendido en el reino vegetal, en donde se ha observado su presencia en tejidos libres de clorofila, que contienen cantidades considerables de pigmentos carotenóideos.²

En el presente artículo deseamos describir el aislamiento del fitoflueno de la pasta de tomate enlatada (*Lycopersicum esculentum* Mill.) y dar algunas características químicas de este compuesto. Las experiencias que se reportan, fueron más bien difíciles por la naturaleza aceitosa del fitoflueno y su sensibilidad al aire y a la luz en este estado. Sin embargo, el valor de extinción en éter de petróleo.

1%
 E que en muestras impuras es solamente de 300-600, se pudo
 1cm.
 aumentar hasta un valor de unos 1 200. En este valor se mantiene
 prácticamente constante en el curso de las operaciones subsiguientes.

La íntima relación entre el fitoflueno y los carotenoides es evidente no sólo por la presencia conjunta en numerosos casos, sino especialmente por la estructura isoprénica del fitoflueno, que viene



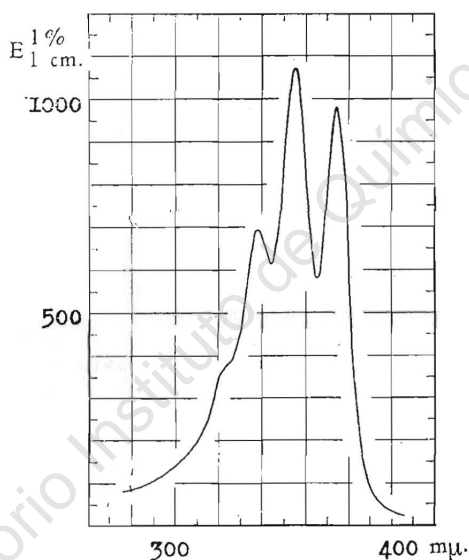
Curva de extinción del fitoflueno en hexano.

demonstrada por la valoración de carbono metílico. Además, las determinaciones de peso molecular dan valores entre 500 y 520; el término medio, 505, es solamente 6% más bajo que el peso molecular del caroteno $C_{40}H_{56}$. Es por lo tanto razonable el admitir que el fitoflueno contiene un esqueleto de 40 átomos de carbono.

En la inmensa mayoría de nuestras preparaciones el análisis elemental reveló la presencia de 1 a 2% de oxígeno, resultado de una auto oxidación rápida. Sin embargo, en dos casos se encontró

solamente 0 y 0.7% de oxígeno. Sobre la base de los datos disponibles, la mejor fórmula empírica para el fitoflueno será $C_{40}H_{64}$ ($\pm 2H$). Naturalmente, esta fórmula hay que darla aún con reserva.

Creemos que el hidrocarburo fitoflueno debe ser clasificado como el primer representante de los polienos C_{40} que se encuentran en la naturaleza, en que el grado de hidrogenación es más alto que en los carotenoides corrientes. La reducción catalítica del fitoflueno indica la presencia de siete dobles enlaces. Teniendo en cuenta la posición de los máximos a 331, 348 y 367 $m\mu$, es probable que solamente cinco



Curva de extinción del fitoflueno en benceno.

de los dobles enlaces del fitoflueno pueden estar conjugados en una cadena abierta. La longitud de onda del máximo de extinción a 348 $m\mu$ en hexano (véase figura 1) es poco diferente de la de la vitamina A_2 , la cual según el estudio reciente de Karrer y Bretscher,³ muestra en alcohol un máximo aplanado a 345 $m\mu$. Estos autores admiten para la vitamina A_2 una estructura totalmente abierta que contiene un doble enlace aislado y cinco conjugados. Basándose en

los espectros, se puede postular un sistema conjugado semejante para la molécula del fitoflueno, en la cual, sin embargo, hay grandes secciones saturadas en contraste con las vitaminas A_1 y A_2 .

Si consideramos una conversión hipotética de la vitamina A_2 , en la vitamina-aldehído A_1 (axeroftal),⁴ los máximos se correrían hacia las longitudes de onda más cortas por la ciclización, pero esto sería compensado (en parte) por la presencia de un nuevo grupo carbonilo conjugado. En realidad los máximos más importantes del aldehído como fueron dados por Hawkins y Hunter⁴ están localizados a 350 y 368 m μ . Los máximos del fitoflueno se encuentran también cerca de los de la iso-anhidro-vitamina A (360, 349, 370 m μ),⁵ cuya estructura no ha sido bien determinada, o los de la anhidro sub-vitamina A (332, 348, 367 m μ).⁶ Sin embargo, el espectro de la anhidro-vitamina A es diferente (351, 371, 392 m μ).⁷

La figura 2 nos muestra la curva de extinción del fitoflueno en benceno.

Evidentemente el fitoflueno está relacionado con los compuestos antes mencionados, pero la posición de sus grupos cromóforos no puede ser dada aún con certeza. El carácter oleoso y especialmente su tendencia a la autooxidación, nos recuerda el comportamiento de algunos productos artificiales obtenidos por reducción de los carotenoides.⁸

Ciertamente el sistema conjugado del fitoflueno no puede comprender un anillo β -ionónico. Aunque al principio algunas preparaciones impuras parecían tener algo de potencia pro vitamina A, el fitoflueno puro es inactivo en la rata, incluso en dosis diarias de 40 μ g.

Llama la atención la fuerte afinidad de adsorción del fitoflueno, que es solamente un poco menor que la del α -caroteno. La posición del fitoflueno en columnas de hidróxido cálcico coincide con la de algunos miembros del grupo de estereoisómeros del α -caroteno, que se adsorben directamente abajo de su forma *todo-trans*.⁹ Posiblemente las mismas propiedades estructurales que hacen al fitoflueno sensible al aire y a la luz puede que provoquen una fuerte adsorción anormal.

Es curioso el comportamiento del fitoflueno en la prueba de Carr-Price. Cuando esta reacción se efectuó en presencia de anhidrido

acético, se observaron los siguientes fenómenos: primeramente apareció un color transitorio azul oscuro; en este estado el espectroscopio Zeiss de rejilla mostró dos bandas localizadas en 615 y 570 $m\mu$ ($\pm 2 m\mu$). Después, a los 30 segundos, el color de la disolución cambió a púrpura y un poco más tarde su matiz se parecía al del permanganato. Simultáneamente la banda de 615 $m\mu$ desapareció y aproximadamente la mitad de la banda de 570 $m\mu$ (la parte que miraba hacia la región de ondas cortas) se había aclarado.^{9a} Gradualmente el máximo de la única banda que quedaba emigró a 585 $m\mu$ en donde pudo ser observada durante varios minutos mientras se iba debilitando en intensidad. Finalmente el líquido tomó color pardo y no se podía ver ninguna banda definida en su espectro de absorción.

Como ya se ha mencionado, el fitoflueno¹⁰ da una coloración azul marino con ciertas tierras ácidas, reacción que fué descrita para carotenoides y vitamina A por Emmerie y Engel.¹¹

El fitoflueno presenta una tendencia muy marcada a la isomerización cis-trans. Observaciones de algunos de sus estereoisómeros, que se pueden demostrar con luz ultravioleta en una columna de hidróxido cálcico, serán comunicadas más tarde.¹²

La formación del fitoflueno en las plantas está indudablemente en conexión con la biosíntesis de los pigmentos carotenóideos y la hipótesis más sencilla consistiría en admitir que este hidrocarburo incoloro constituye un producto intermedio. Esto quiere decir que primeramente se forma un sistema conjugado relativamente corto, el cual no parece estar estabilizado ni por su propia longitud ni por algunos grupos terminales adyacentes. Esta hipótesis estaría de acuerdo con el hecho bien conocido de que durante la maduración del tomate, de los pimientos, etc., se necesita oxígeno para terminar la síntesis de los carotenoides.¹³ Por otra parte no se puede excluir el que el fitoflueno y los pigmentos poliénicos tengan un precursor común; el fitoflueno se podría formar por un proceso de hidrogenación simultáneo con la dehidrogenación que produce el desarrollo gradual del color intenso en el tejido.

RECONOCIMIENTOS.—Hemos de dar las gracias al Profesor Harry J. Deuel, Jr., de la Universidad del Sur de California, que ha ensayado el fitoflueno en ratas; además al Profesor A. J. Haagen-Smit, así

como a la Dra. G. Opoenheimer y al señor Swinehart por sus micro-análisis.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales y métodos.—Como adsorbentes se han empleado hidróxido cálcico (cal Shell Brand hidrato químico, 98% pasa la malla 325) y alúmina (Alorco, Grado F, -80 mallas o Grado A, 150-200 mallas). Como éter de petróleo se empleó el Skellysolve B, p. e. 60-70° C. Excepto para la preparación de los extractos, la mayor parte de las operaciones hay que llevarlas a cabo en un lugar con poca luz o en la oscuridad. Es también recomendable el cubrir por lo menos nueve décimas de la superficie del tubo cromatográfico con papel negro. La inspección con lámparas ultravioleta se debe de reducir al mínimo, porque si no se forman zonas estrechas de adsorción fuerte (sin máximos por encima de 300 m μ). Todas las evaporaciones se hicieron al vacío en aparatos completamente de vidrio y burbujando una lenta corriente de anhídrido carbónico (temperatura del baño 40° C.). Los residuos oleosos se disolvieron en pocos c.c. de éter de petróleo ligero (p.e.28-38° C.) y se pasaron con un gotero a un tubo cónico de 6 cm. de largo que tiene un tapón de vidrio de esmeril universal. Los espectros de absorción en éter de petróleo o en hexano se midieron con el espectrofotómetro fotoeléctrico de Beckman.

Aislamiento del fitoflueno de la pasta de tomate.—La extracción de la pasta enlatada (Campania, West Coast Packing Co., Long Beach, Calif.) y la primera parte de las operaciones ulteriores se efectuaron con porciones de 3 kg. Cada porción se mezcló y se cubrió con 4 l. de alcohol metílico, conservándolo en una botella cerrada, sacudiéndolo de cuando en cuando por lo menos durante cuatro horas. Los residuos deshidratados se separaron con una centrifuga de canasta (diámetro 20-cm.). El alcohol metílico quedaba generalmente libre de fitoflueno, pero algunas veces contenía pequeñas cantidades de otras sustancias fluorescentes.

El material fibroso se sacudió mecánicamente con 2 l. de alcohol metílico más 2 l. de éter de petróleo durante 10 minutos. Después de centrifugar, esta extracción se repitió dos veces con 1 - 1.5 l. Si es necesario se efectúa un último tratamiento con 0.5 - 2 l.

de disolventes. A cada extracto, que estaba formado por dos fases, se le añadió cuidadosamente de 6 a 7 l. de agua en un embudo de separación de 13 l. Las capas rojas superiores combinadas (6 a 7 l.) se lavaron para quitarles todo el alcohol metílico, se secaron con sulfato sódico y se evaporaron a unos 400 c.c. Esta disolución se trató con un volumen de potasa alcohólica al 20% en un matraz Erlenmeyer amplio, dejándolo estar durante la noche a 20° y después a 4° hasta que se pudieron reunir seis porciones correspondientes a 18 kg. de pasta de tomate.

Se añadió cuidadosamente agua al líquido total y se separaron las capas. La emulsión que se produce se extrae sacudiendo cuidadosamente con un poco de éter de petróleo. Los extractos combinados, de color rojo oscuro se lavaron hasta que quedaron libres de álcali, se secaron y concentraron a 150 c.c. Se forma un precipitado espeso, gomoso, que se eliminó haciendo pasar el líquido a través de una capa de 3 cm. de hidróxido cálcico colocado sobre un embudo de Buchner de 14 cm. de diámetro con fondo de vidrio poroso, y haciendo pasar el fitoflueno y los carotenoides al filtrado lavando con 1 a 2 l. de alcohol metílico. De esta disolución la porción principal del licopeno cristaliza espontáneamente; se filtró y lavó con metanol. Los otros polienos se hacen pasar a un litro de éter de petróleo por adición de agua, la capa de éter de petróleo se lavó, se secó y se concentró a 100 ml.

Se requirieron 30-45 minutos para cromatografiar esta disolución con éter de petróleo en una columna de 30 × 8 cm. que estaba compuesta de una mezcla de hidróxido cálcico y alúmina (Grado F, --80 mallas), en la proporción 4:1. Los números a la izquierda que pueden variar considerablemente, significan el ancho en mm. de las zonas.

25 anaranjado intenso	}	Mezcla de carotenoides
5 rojo intenso		
5 anaranjado		
5 rojo intenso		
20 amarillo		
75 anaranjado, β -caroteno		
8 intensamente amarillo.		neo- β -caroteno y α -caroteno con algo de fitoflueno.
60 prácticamente incoloro.		fuertemente fluorescente en luz ultravioleta. fitoflueno.

La zona de fitoflueno y la parte baja de la zona de 8 mm., se cortaron juntas, guiándose con luz ultravioleta y se eluyeron con alcohol metílico en un Buchner amplio hasta que desapareció la fluorescencia en el líquido que estaba filtrando. A este filtrado (1.3 l.) se le añadieron 200 ml. de hidróxido de potasio en metanol al 20%. Al día siguiente se añadieron 250 ml. de éter de petróleo y un exceso de agua, se separaron las capas, y si se forma una emulsión, se extrae dos veces con éter de petróleo. Las disoluciones combinadas de éter de petróleo, que sólo son ligeramente coloridas, después de lavarlas hasta dejarlas libres de álcalis y de secarlas, se hicieron pasar por una columna de 24×4.8 cm. de alúmina Grado A, 150-200 mallas, con 10% de celite y se desarrolló en una media hora con 1 a 2 l. de éter de petróleo conteniendo 0.25% de acetona.

1 intensamente rojo	Mezcla de carotenoides
20 anaranjado	
20 prácticamente incoloro	
45 β -caroteno y en su parte inferior fitoflueno	
15 α -caroteno, neocarotenos y fitoflueno	

Las zonas de fitoflueno y de carotenos se superponen hasta cierto grado, como lo demuestra la fluorescencia verde de una parte de la sección de carotenos. (Esta intrusión es mayor si se emplea una alúmina de poder adsorbente mayor y en este caso una parte de las zonas coloridas puede presentar una fluorescencia amarilla marcada). La columna se corta por el borde superior de la sección fluorescente, sin tener en cuenta la presencia de pigmentos, por ejemplo, hacia 35 a 40 mm. sobre la base de la zona de 15 mm. Después de eluir, los polienos se hacen pasar a 15-20 ml. de éter de petróleo y se desarrolla con el mismo disolvente en una columna de 27×5.8 cm. de hidróxido cálcico y alúmina hasta que los pigmentos se extienden notablemente.

150 anaranjado pálido	} carotenoides
5 anaranjado intenso	
50 incoloro, fuertemente fluorescente, fitoflueno	

(En otras experiencias se consiguió una buena separación usando solamente hidróxido cálcico).

Puesto que no aparece ningún espacio vacío entre las dos zonas inferiores, la porción principal de la zona de fitoflueno (sin pigmentos) se cortó separadamente de la parte superior, que por la irregularidad del borde de las capas, contiene algo de carotenos. Esta última fracción se volvió a cromatografiar en hidróxido cálcico más alúmina (18×2.4 cm.) y la disolución del fitoflueno eluido se añadió a la cantidad principal de fitoflueno. Finalmente se efectuó una adsorción en alúmina (Grado A, 150-200 mallas y celite 9:1, columna 20×3.8 cm.) desarrollando con 0.4 l. de éter de petróleo conteniendo 0.25% de acetona. No se obtiene prácticamente más que una sola zona fuertemente fluorescente, casi incolora de 40 mm. de espesor y de ella se extrae el fitoflueno pasándolo al éter de petróleo ligero (p.e. 28-38° C.). Esta disolución se evapora en un tubo cónico tarado con tapón esmerilado. El residuo oleoso espeso se seca en el aparato de Abderhalden a temperatura ambiente sobre anhídrido fosfórico y parafina a una presión de 0.1 mm. durante 60 a 90 minutos.

Durante las distintas fases de estas operaciones, se tomaron partes alicuotas para determinar extinciones y rendimientos. Por ejemplo: 18 kg. de pasta de tomate tienen aproximadamente 400 mg. de fitoflueno. En el extracto bruto saponificado se encontraban 364 mg. y esta cantidad decreció por la filtración a través del hidróxido cálcico y los tres cromatogramas sucesivos dando 300, 272, 201 y 171 mg. Después de la segunda saponificación, la cantidad era de 163 mg. y después de la última adsorción no quedaban más que 117 mg., es decir, 30% del contenido inicial.

Las mejores muestras de fitoflueno obtenidas en cuatro procesos de aislamiento independientes, mostraban los siguientes valores para $E_{1\text{ cm.}}^{1\%}$: 1160, 1230, 1164 y 1080. Una muestra de 100 mg. ($E_{1\text{ cm.}}^{1\%}$ 1080) se destiló a una presión de aproximadamente 10^{-4} mm. de mercurio; la temperatura del baño subió lentamente de 140 a 185° en el transcurso de dos horas. En el tubo interior, cuya base se encontraba 3 a 4 mm. sobre el material original y que estaba enfriado con hielo seco y acetona, se condensaron 79 mg. de fitoflueno ($E_{1\text{ cm.}}^{1\%}$ 1047); el residuo (18 mg.) presentó un valor de extinción de 359.

Aislamiento de fitoflueno bruto de *Pyracantha angustifolia*.— 8 kg. de frutos maduros se extrajeron en la forma descrita anteriormente, y la disolución se concentró a 120 ml. Después de enfriar con una mezcla de hielo seco y acetona, el líquido se llenó de cristales incoloros que se separaron por centrifugación. Después de saponificación y de resoluciones cromatográficas repetidas sobre hidróxido cálcico (finalmente en alúmina), se recuperó 25% del contenido original de fitoflueno en forma de aceite fuertemente fluorescente que mostraba el espectro característico del fitoflueno y con valor para $E \frac{1\%}{1 \text{ cm.}} = 700$.

DATOS ANALITICOS

Las muestras de fitoflueno se conservaron en la oscuridad y al vacío hasta el comienzo de los análisis. Todas las sustancias estaban libres de cenizas. La mayor parte de las determinaciones paralelas se refieren a muestras independientes.

Carbono e hidrógeno.—Calculado para $C_{40}H_{64}$: C, 88.15; H, 11.85. Hallado: C, 88.66; H, 12.07; y en una muestra destilada: C, 87.24; H, 12.06; después de corrección por 0.7% de oxígeno este último análisis indicaría como composición de la sustancia libre de oxígeno: C, 87.85; H, 12.14.

Peso molecular.—(a) Micrométodo de Rast: 0.291 mg. de sustancia disueltos en 2.539 mg. de exaltona ($k=21.3$): $\Delta = 4.7^\circ$; 0.630 mg. en 3.441 mg.: $\Delta = 7.7^\circ$; 0.774 mg. en 4.115 mg.: $\Delta = 8.0^\circ$. (b).—Macrométodo crioscópico: 47.1 mg. de sustancia en 6.121 g. de benceno ($k=5.1$): $\Delta = 0.078^\circ$; 104.9 mg. en 6.121 g.: $\Delta = 0.175^\circ$. Calculado para $C_{40}H_{64}$: peso molecular 544.5. Hallado 520, 506, 501, 503 y 500.

Muestras hidrogenadas: (a).—0.315 mg. en 1.730 mg. de exaltona: $\Delta = 7.6^\circ$; (b).—35.2 mg. en 6.121 g. de benceno: $\Delta = 0.057^\circ$. Peso molecular hallado 510 y 515.

Determinación de grupos metílicos¹⁴.—15.23 mg. de sustancia requieren 14.22 ml. de hidróxido de sodio 0.01N para neutralizar el ácido acético formado, y después de restar el valor de la prueba en blanco, 13.5 ml.; 17.83 mg. de sustancia requieren 16.3 ml. Hallado: 4.8 y 5.0 C-metílicos.

Dobles enlaces.—En el aparato diseñado por Prater y Haagen-Smit ¹⁵ 46.27 mg. de sustancia disueltos en ácido acético glacial adicionan en presencia de 21.2 mg. de óxido de platino como catalizador, 12.70 ml. de hidrógeno (0° y 760 mm.); 44.5 mg. de sustancia con 17.8 mg. de óxido de platino adicionan 12.41 ml. Hallado: 6.7 y 6.8 dobles enlaces.

Propiedades del fitoflueno y comportamiento en la adsorción.—El compuesto forma un aceite viscoso que si se enfría fuertemente, se solidifica dando una masa vitria que al parecer carece de estructura cristalina. El aceite es de color anaranjado pálido, pero una disolución al 1% parece incolora a simple vista. Disoluciones aun mucho más diluídas en éter de petróleo, muestran fluorescencia azul verdosa a la luz del día difusa. El fitoflueno es insoluble en alcohol metílico o en alcohol etílico, pero fácilmente soluble en éter de petróleo, en éter o en benzol. Si se sacude con volúmenes iguales de éter de petróleo y alcohol etílico al 83%, la relación del material en la epifase con el de la hipofase es de 100:0, mientras que en experiencias paralelas se obtuvieron las siguientes relaciones: anhidrovitamina A o isoanhidrovitamina A 91:1; y vitamina A 62:38.

En disolución bencénica o en éter de petróleo no se encuentra ningún poder rotatorio que pueda ser observado. Los valores característicos de extinción se encuentran en la Tabla I. En la Tabla II se encuentran algunos datos concernientes a su sensibilidad al aire y a la luz.

TABLA I

COEFICIENTES DE EXTINCIÓN DE FITOFLUENO A LOS MÁXIMOS
(*Italizados*) Y MÍNIMOS

En hexano	1% E × 10 ⁻³	En benzeno	1% E × 10 ⁻³
mμ	1 cm.	mμ	1 cm.
332	0.78 (7)	338	0.69 (6)
338	0.66 (7)	344	0.61 (2)
348	1.21	355	1.06
358	0.61 (0)	365	0.57 (7)
367	1.13	374	0.97 (2)

TABLA II

GRADO DE ESTABILIDAD DE MUESTRAS DE FITOFLUENO PURO MEDIDO POR LOS VALORES DE EXTINCIÓN A 348 m μ

<i>Sin disolventes</i>	Extinción en % con relación al material primitivo
Exposición al aire en capa fina. en la oscuridad por dos horas	18
Lo mismo en luz del día difusa	1.5
Conservado en una corriente lenta de CO ₂ (Kipp) en la oscuridad, dos horas	92
Lo mismo en luz del día difusa	42
<i>Disolución en éter de petróleo (p. e. 60-70°)</i>	
Conservado bajo CO ₂ en la oscuridad, por 24 horas	99
Lo mismo a la luz del día, en vidrio ámbar	99
Lo mismo sin CO ₂	99
En una botella blanca, bajo CO ₂ , iluminado con una lámpara fluorescente Mazda 3 500°, a 60 cm. de distancia, durante 7 horas	82
Borboteando lentamente aire a través de la solución en un matraz Erlenmeyer a la luz del día difusa, durante una hora	99
Expuesto al aire en una cápsula plana de vidrio durante 24 horas (se produce solamente una evaporación parcial)	16
Hervido a reflujo a la luz del días difusa durante 30 minutos	100
Conservado sobre hidróxido de potasio en metanol al 20% durante una noche	97

Una disolución muy diluída de fitoflueno bruto en alcohol absoluto conteniendo 0.02% de ácido clorhídrico y que se dejó estar en la celda del espectrofotómetro, disminuye rápidamente en su extinción; p.e. un 20% en 10 minutos, después de 90 minutos el máximo a 348 m μ había desaparecido. En una experiencia en paralelo con vitamina A, se observó la producción rápida del espectro de la anhidrovitamina A con una estructura fina, de conformidad con lo que han observado otros autores.⁷⁻¹⁰

Cuando se desarrolla con éter de petróleo, el fitoflueno es adsorbido un poco más débilmente que el α -caroteno en hidróxido

cálcico, alúmina, óxido de magnesio o hidróxido de magnesio. En ácido silícico (Merck, reactivo, con 33% de celite) este orden se invierte y la zona del α -caroteno aparece directamente por debajo de la del fitoflueno. Sobre alúmina activada (150-200 mallas) y si se desarrolla con éter de petróleo que contenga 0.25% de acetona, el fitoflueno forma una zona angosta muy bien definida, la cual en presencia de α -caroteno presenta una cierta tendencia a sobreponerse con la zona de absorción de este. (Unos 200 mg. de fitoflueno pueden ser manejados en una columna de alúmina de 24×4.8 cm.). Algo mayor es la diferencia de adsorbabilidad de fitoflueno y de α -caroteno cuando se emplean mezclas de alúmina e hidróxido cálcico. En este caso la zona del fitoflueno es marcadamente más ancha y monta menos con la del caroteno. El fitoflueno se extiende aún más en columnas de hidróxido cálcico puro y al mismo tiempo se puede observar la diferenciación de algunos estereoisómeros. (Recomendamos no emplear más de 100 mg. de sustancia para una columna de 28×8 cm. de hidróxido cálcico). Es difícil la separación del fitoflueno de algunos de los estereoisómeros del α -caroteno.

En cromatogramas mixtos usando hidróxido cálcico y éter de petróleo, se observó el siguiente orden de capas de arriba a abajo: vitamina A, fitoflueno, anhidrovitamina A, isoanhidrovitamina A; la zona del fitoflueno estaba flanqueada por zonas anchas no fluorescentes. Comparada con la fluorescencia amarillo naranja de los compuestos anhidrovitamínicos, la zona de fitoflueno aparece francamente verdosa a la luz ultravioleta.

RESUMEN

Se describe el aislamiento de un hidrocarburo poliénico (posiblemente $C_{40}H_{64}$) aceitoso, incoloro, fuertemente fluorescente a la luz ultravioleta, obtenido de la pasta de tomate comercial. Este compuesto es fotosensible y sensible al aire, y muestra una afinidad de adsorción excepcionalmente alta. Se discuten algunas de las características de la estructura y de su espectro, así como el papel de este compuesto en la biosíntesis de pigmentos carotenóideos.

BIBLIOGRAFIA

- (1) L. ZECHMEISTER y A. POLGÁR, *Science*, **100**, 317 (1944).
- (2) L. ZECHMEISTER y A. SANDOVAL, *Arch. Biochem.*, **8**, 425 (1945). Más datos: 1 kg. de frutos frescos de *Diospyros Kaki* L., (Ebenáceas) contiene 1.0 mg. de fitoflueno; los frutos del *Arbutus unedo* L. (Ericáceas) 0.8 mg. (verdes) y 1.5 mg. (maduros). Se ha observado un aceite fluorescente en la zanahoria por H. H. Strain, *J. Biol. Chem.* **127**, 191 (1939).
- (3) P. KARRER y E. BRETSCHER, *Helv. Chim. Acta*, **26**, 1758 (1943).
- (4) R. F. HUNTER y E. G. E. HAWKINS, *Nature*, **153**, 194 (1944). E. G. E. HAWKINS y R. F. HUNTER. *J. Chem. Soc.* **411** (1944); cf. R. A. MORTON y T. W. GOODWIN, *Nature*, **153**, 69 (1944).
- (5) E. M. SHANTZ, J. D. CAWLEY y N. D. EMBREE, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 901 (1943).
- (6) N. D. EMBREE y E. M. SHANTZ, *ibid.* **65**, 906 (1943).
- (7) J. R. EDISBURY, A. E. GILLAM, I. M. HEILBRON y R. A. MORTON, *Biochem. J.*, **26**, 1164 (1932); P. MEUNIER, R. DULOU y A. VINET, *Bull. soc. chim. biol.*, **25**, 371 (1943); E. G. E. HAWKINS y R. F. HUNTER, *Biochem. J.*, **38**, 34 (1944).
- (8) Cf., e. g., J. H. C. SMITH, *J. Biol. Chem.*, **90**, 597 (1931); P. KARRER y R. MORF, *Helv. Chim. Acta*, **14**, 1033 (1931); R. KUHN y H. BROCKMANN, *Z. physiol. Chem.*, **213**, 1 (1932).
- (9) Of., e. g., L. ZECHMEISTER y A. POLGÁR, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 137 (1944).
- (9-a) Este comportamiento es en general opuesto al del epóxido de la vitamina A (hepaxantina) en la reacción de Carr-Price. P. KARRER y E. JUCKER, *Helv. Chim. Acta*, **28**, 717 (1945) observaron por primera vez una banda a 575 m μ , la cual desaparece en pocos minutos apareciendo una nueva banda en 620 m μ . Este cambio fué explicado por la pérdida del oxígeno hepoxílico y la regeneración del doble enlace correspondiente.

- (10) L. ZECHMEISTER y A. SANDOVAL, *Science*, **101**, 585 (1945).
- (11) A. EMMERIE y C. ENGEL, *Rec. trav. chim.*, **58**, 283 (1929), escribieron: "Los carotenóideos son adsorbidos por la tierra Floridin XS con color azul verdoso, la vitamina A reacciona con color azul oscuro". Este comportamiento ha sido confirmado por G. G. MAYER y H. SOBOTKA, *J. Biol. Chem.*, **143**, 695 (1942) *cf.* *Science*, **102**, 158 (1945); una interpretación teórica fué dada por P. MEUNIER, *Compt. rend. acad. franç.*, **215**, 470 (1942); *cf.* también H. B. DEVLIN y H. A. MATTILL, *J. Biol. Chem.*, **146**, 123 (1942); A. LOWMANN, *Science*, **101**, 183 (1945); H. R. KREIDER, *ibid.*, p. 377.
- (12) Una exposición sobre este tema se encontrará en L. ZECH-ZECHMEISTER, *Chem. Rev.*, **34**, 267-344 (1944).
- (13) Un resumen de datos anteriores se puede encontrar en L. ZECHMEISTER, "Carotinoide", Julius Springer, Berlin, 1934, p. 24.
- (14) R. KUHN y H. ROTH, *Ber.*, **66**, 1274 (1933).
- (15) A. N. PRATER y A. J. HAAGEN-SMIT, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **12**, 704. (1940).
- (16) E. M. SHANTZ, J. D. CAWLEY y N. D. EMBREE, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 901, (1943).