

## 89. L. Zechmeister, L. v. Cholnoky und V. Vrabély: Über die katalytische Hydrierung von Carotin.

[Aus d. Chem. Inst. d. Universität Pécs in Ungarn.]

(Eingegangen am 9. Februar 1928.)

Die strukturelle Aufklärung des weit verbreiteten, pflanzenphysiologisch wichtigen Mohrrüben-Farbstoffs Carotin, das einen ständigen Bestandteil des Blattgrüns bildet, steht noch aus. Seine Zusammensetzung  $C_{40}H_{56}$  wurde von R. Willstätter und W. Mieg endgültig festgelegt und der Kohlenwasserstoff in allen wesentlichen Zügen gekennzeichnet. Die von H. H. Escher begonnenen sorgfältigen Abbau-Versuche stießen jedoch auf Schwierigkeiten<sup>1)</sup>. Der Farbstoff ist unbeständig, bleicht bereits an der Luft aus und liefert bei verschiedenen Eingriffen amorphe Umwandlungsprodukte.

Wir kamen mit Carotin gelegentlich der Untersuchung des Capsicumrots in Berührung. Nach einer ziemlich verbreiteten Ansicht sollte die intensiv rote Farbe der reifen Paprika-Schoten (*Capsicum annum* L.) von Carotin herrühren. Eine kürzlich veröffentlichte Untersuchung<sup>2)</sup> zeigte jedoch die Unhaltbarkeit dieser Meinung. Aus Paprika wurde nämlich ein krystallinischer, intensiver Farbstoff, Capsanthin, von der Formel  $C_{34}H_{48}O_3$  isoliert, der für die Farbkraft des Capsicumrots verantwortlich ist. Eine weitere Versuchsreihe ergab dann, daß Capsanthin in der Droge von einem Nebenfarbstoff begleitet wird, welcher in Form von glänzenden Tafeln auskrystallisierte und sich als identisch erwies mit dem Carotin aus *Daucus* oder Blattmehl<sup>3)</sup>.

Dieses präparative Ergebnis hat uns veranlaßt, die Untersuchung des merkwürdigen Kohlenwasserstoffs in einer neuen Richtung aufzunehmen. Geleitet von dem Gedanken, daß die Spaltung zu krystallisierten Produkten vielleicht durch den stark ungesättigten Charakter erschwert wird, versuchten wir zunächst, den Farbstoff katalytisch zu hydrieren.

Behandelt man eine Lösung oder Suspension von reinem Carotin z. B. in Cyclohexan oder Äther mit Platin-Mohr und Wasserstoff, so wird die Flüssigkeit alsbald vollkommen farblos. Bei Anwendung von etwa 0.5 g Substanz und genügend Metall wird dieser Punkt bereits in einer Viertelstunde erreicht, bevor noch die Hydrierung vollendet ist. Unter den unten angegebenen Bedingungen nimmt 1 Mol. Carotin 22 Wasserstoff-Atome auf. Da bei der schonenden Arbeitsweise die Öffnung von Ringsystemen unwahrscheinlich ist, ergab sich die für uns überraschende Tatsache, daß Carotin im wesentlichen eine aliphatische Struktur besitzt. Die Addition von 11 Mol. Wasserstoff führt nämlich zur Formel  $C_{40}H_{78}$ , die nur um 4 H ärmer ist, als ein Paraffin mit 40 Kohlenstoff-Atomen. Bei der Größe des Moleküls spielt dieser Unterschied kaum eine Rolle. Die Analyse des hydrierten Rohproduktes steht mit dem Befunde bis auf kleine Differenzen in Einklang.

Mit der vorwiegend acyclischen Struktur des Carotins dürften in Zusammenhang stehen: seine wachsartige Konsistenz, die leicht eintretende

1) R. Willstätter und W. Mieg, A. **355**, 1 [1906]. — H. H. Escher, Zur Kenntnis des Carotins und des Lycopins, Dissertat., Zürich 1909. — Vergl. auch R. Willstätter und H. H. Escher, Ztschr. physiol. Chem. **64**, 47 [1910]. — R. Willstätter und A. Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll (Berlin 1913).

2) L. Zechmeister und L. v. Cholnoky, A. **454**, 54 [1927].

3) Dieselben, A. **455**, 70 [1927].

Verharzung (zufolge der Anwesenheit von wahren olefinischen Bindungen) und wohl auch die geringe Farbkraft. Die Carotin-Bildung in der Pflanze aus Stoffen mit langen offenen Kohlenstoff-Ketten wird wahrscheinlich, und ein genetischer Zusammenhang mit der von R. Willstätter und F. Hocheder entdeckten Chlorophyll-Komponente Phytol,  $C_{20}H_{40}O$ , rückt in den Bereich der Möglichkeit.

Die noch nicht abgeschlossene Untersuchung der perhydrierten Substanz ergab bisher Folgendes: Beim Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt eine weiße, durchscheinende Masse, die alsbald erstarrt und dann wie getropftes Paraffin aussieht. An den Rändern ist stellenweise eine nadelige Struktur wahrnehmbar. Fällt man aus Äther-Alkohol um, so erscheinen in einer Ausbeute von etwa 50% farblose Nadelchen, die für Abbau-Versuche verwendet werden sollen.

Die Methode der Hydrierung wird im hiesigen Institut auf andere Carotinoide und ähnliche Pflanzenfarbstoffe ausgedehnt<sup>4)</sup>. Einige auf Carotin bezügliche Angaben veröffentlichen wir in der nachstehenden, vorläufigen Form, mit der Bitte an die geehrten Fachgenossen, uns die Bearbeitung des Gebietes überlassen zu wollen. Auch Capsanthin läßt sich unter Entfärbung reduzieren.

Addiert ein Farbstoff mit zahlreichen Doppelbindungen Wasserstoff, so drängt sich die Frage auf, ob die Farbe bereits bei einer partiellen Hydrierung des Moleküls verschwindet bzw. ob eine gewisse Gruppe von Doppelbindungen besonders an der Farbbildung beteiligt ist. Diesem Problem wollen wir mit Hilfe von colorimetrischen Messungen in verschiedenen Stadien der Wasserstoff-Aufnahme näher treten.

Die Ausführung der Arbeit wurde durch Zuwendungen des Ungar. Naturwissenschaftlichen Landesfonds ermöglicht, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

### Beschreibung der Versuche.

Hydrierung: Das verwendete, mehrfach umkrystallisierte Carotin zeigte die erwartete Zusammensetzung und den richtigen Schmp. ( $168^{\circ}$ ). Das Cyclohexan (Schuchardt) ging innerhalb eines Grades über, enthielt jedoch etwas Benzol, das sich durch wiederholte, sorgfältige Hydrierung entfernen ließ. Eine Versuchsreihe ergab Folgendes:

a) 0.8032 g Carotin nahmen in 250 ccm Cyclohexan bei Anwesenheit von 2.9 g Platin in 1 Stde. 408 ccm Wasserstoff auf ( $19^{\circ}$ , 736 mm, korr.), oder 369 ccm bei  $0^{\circ}$  und 760 mm Druck, mithin genau die für 11  $H_2$  berechnete Menge. (Möglicher Ablesungsfehler: höchstens  $\pm 5$  ccm.)

b) 0.5944 g Carotin, 250 ccm Cyclohexan, 1.5 g Platin. Versuchsdauer bis zur Volumkonstanz  $\frac{1}{2}$  Stde. Verbraucht 300 ccm  $H_2$  ( $19^{\circ}$ , 736 mm, korr.), entsprechend 272 ccm ( $0^{\circ}$ , 760 mm). Ber. für 11 Mol. 273 ccm. Fehlergrenze wie oben. Gef. 10.96 Mol. Wasserstoff.

c) 1.5049 g Carotin, 500 ccm Cyclohexan, 4 g Platin. Aufgenommen 777 ccm Wasserstoff ( $18^{\circ}$ , 741 mm, korr.), also 711 ccm, umgerechnet auf das Normal-Volumen.

<sup>4)</sup> Hydrierung des Cyanidins: K. Freudenberg, H. Fikentscher, M. Harder und O. Schmidt, A. **444**, 135 [1925]; vergl auch P. Karrer, R. Widmer, A. Helfenstein, W. Hürliman, O. Nievergelt und P. Monsarrat-Thoms, Helv. chim. Acta **10**, 729, u. zw. S. 741 [1927].

Für 11 Mol. berechnen sich 692 ccm (0°, 760 mm). Möglicher Ablesungsfehler nicht über 10 ccm. Ergebnis: es wurden 11.30 Mol. Wasserstoff verbraucht.

Mittelwert aus a) bis c): 11.09 Mol. Wasserstoff.

Perhydro-carotin: Das Rohprodukt ist, wie erwähnt, von paraffin-ähnlicher Konsistenz, meistens noch etwas klebrig. Es schmilzt in diesem Zustande gegen 40°. Bringt man etwas davon am Ende eines Platindrahtes vorsichtig in die Flamme, so läuft das geschmolzene Tröpfchen den Draht entlang; erst beim stärkeren Erhitzen verbrennt es sofort mit kaum rußender Flamme. Die Substanz ist spielend löslich in Cyclohexan (sehr viel besser als Carotin), leicht in Benzol und Äther, schwer in kaltem Methyl- und Äthylalkohol.

Im Vakuum zur Konstanz gebracht, zeigte sie folgende Zusammensetzung: 0.0928 g Sbst.: 0.2906 g CO<sub>2</sub>, 0.1183 g H<sub>2</sub>O. — 0.1432 g Sbst. (andere Darstellung): 0.4487 g CO<sub>2</sub>, 0.1803 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>40</sub>H<sub>78</sub>. Ber. C 85.93, H 14.07. Gef. C 85.40, 85.46, H 14.26, 14.09.

Gegen Halogen ist das Produkt gesättigt. Die für Carotinoide typische Blaufärbung mit Schwefelsäure bleibt aus.

Beim längeren Stehen in der Kälte schied eine konz. ätherische Lösung in einigen Tagen farblose Nadeln ab, die bei 65° schmolzen (korr.). Rascher gelangt man zum krystallisierten Körper durch Fällen einer kalten Lösung in Äther mit absol. Alkohol. Man sieht dann bei mäßiger Vergrößerung farblose Nadeln, die in der Regel nicht zu Büscheln gruppiert sind, sondern gleichmäßig das Gesichtsfeld erfüllen.

## 90. Adolf Müller: Oxydation des *N*-Benzoyl-hexamethylenimins.

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 10. Februar 1928.)

Vor kurzem konnte ich in Gemeinschaft mit A. Sauerwald eine neue Synthese und Reindarstellung des Hexamethylenimins, [CH<sub>2</sub>]<sub>6</sub>>NH, angeben<sup>1)</sup>. Durch Einwirkung von *p*-Toluol-sulfamid, CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.SO<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>, auf 1.6-Dibrom-*n*-hexan, Br.[CH<sub>2</sub>]<sub>6</sub>.Br, bildet sich *N-p*-Toluolsulfonyl-hexamethylenimin, [CH<sub>2</sub>]<sub>6</sub>>N.SO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>, aus welchem durch Erhitzen mit konz. Salzsäure das Chlorhydrat der Base gewonnen wird. Nachdem der Beweis erbracht worden war<sup>2)</sup>, daß letztere von  $\alpha$ -Pipicolin verschieden ist, wurde mittels der Braunschen Halogenphosphor-Methode das *N*-Benzoylderivat der Base in 1.6-Dichlor-*n*-hexan (identifiziert durch das Phenoxyderivat) übergeführt und so ihre Konstitution als Hexamethylenimin erkannt. Trotz dieser Argumente, die wohl allein als hinreichend bezeichnet werden dürfen, schien es mir erwünscht, noch einen weiteren Beweis für die Konstitution der als Hexamethylenimin angesprochenen Base zu erbringen. Denn, wie in der auf S. 570 folgenden Abhandlung gezeigt wird, führt die Einwirkung von 1.6-Dijod-*n*-hexan auf Amine nicht, wie bisher angenommen<sup>3)</sup>, unter Ringverengung zu Derivaten des  $\alpha$ -Pipicolins, sondern zu Abköm-

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. **48**, 727 [1927].

<sup>2)</sup> Monatsh. Chem. **48**, 521 [1927].

<sup>3)</sup> v. Braun, B. **43**, 2853 [1910].