

trat. Das Reaktionsprodukt, dessen Menge etwa 60% d. Th. beträgt, erleidet im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe eine Zersetzung. Unter 3 mm geht ein kleiner Teil (A) um 100° über, dann steigt die Temperatur schnell, und zwischen 180° und 190° destilliert, einen schwarzen Rückstand zurücklassend, die Hauptmenge als fast farbloses, deutlich basisch riechendes, sehr zähes Öl, von Leim-Konsistenz (B). A, das keinen einheitlichen Siedepunkt besitzt, enthält Sauerstoff (ca. 5%) und ist sehr veränderlich: die hellgelbe Base wird schon nach 1 Stde. dunkelbraun, später schwarz. Es mag sein, daß in ihr der dem Äther XIX entsprechende basische Alkohol vorliegt; eine Acetylengruppe enthält sie nicht.

B besitzt die Zusammensetzung $C_{22}H_{28}N_2O$.

0.1192 g Sbst.: 0.3417 g CO_2 , 0.0891 g H_2O . — 0.1638 g Sbst.: 12.3 ccm N (19°, 770 mm).

$C_{22}H_{28}N_2O$. Ber. C 78.57, H 8.33, N 8.33, Mol.-Gew. 336.

Gef. „ 78.20, „ 8.17, „ 8.70, „ 357.

Mit Jodmethyl vereinigt es sich zu einem leicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Holzgeist löslichen Jodmethylat, das sich in wäßriger Lösung beim Umkrystallisieren zersetzt, aus Methanol aber gut umkrystallisieren läßt. Schmp. 211°.

0.1140 g Sbst.: 0.1930 g CO_2 , 0.0606 g H_2O . — 0.1196 g Sbst.: 0.0910 g AgJ
 $C_{24}H_{34}N_2J_2O$. Ber. C 46.44, H 5.48, J 40.97. Gef. C 46.19, H 5.94, J 41.13.

Gegen Phenyl-hydrazin, Semicarbazid, Fehlingsche und ammoniakalische Silberlösung ist die Base indifferent; sie wird auch durch Erwärmen mit Schwefelsäure nicht merklich verändert. Bei der katalytischen Hydrierung findet erst Wasserstoff-Aufnahme statt, dann tritt — wohl infolge Lähmung des Katalysators — Stillstand ein. Nach der Ladenburgschen Methode ließen sich aber dem Produkt 4 Atome H zuführen. Die neue, ca. 10° höher siedende Base ist ebenso zäh, aber fast geruchlos.

0.1053 g Sbst.: 0.2985 g CO_2 , 0.0946 g H_2O . — 0.0956 g Sbst.: 7.2 ccm N (24°, 751 mm).

$C_{22}H_{32}N_2O$. Ber. C 77.75, H 9.41, N 8.36. Gef. C 77.33, H 10.05, N 8.36.

Das sich leicht bildende Jodmethylat zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 188°; im Gemisch mit dem Jodmethylat der nicht reduzierten Base verflüssigt es sich von 160° ab.

168. Rudolf Pummerer und Ludwig Rebmann: Über Carotin.

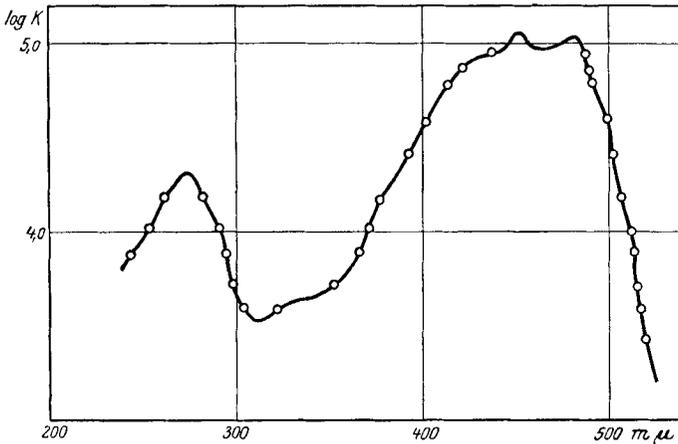
[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 11. April 1928.)

Werden und Wandel der hochmolekularen Kohlenwasserstoffe im Pflanzenkörper geben dem Chemiker noch manche Rätsel auf. Das Carotin besitzt wegen seiner allgemeinen Verbreitung und seiner biologischen Beziehungen zu den sauerstoff-haltigen Carotinoiden (Xanthophyll usw.) besonders großes Interesse. Wir hatten aber auch vom Kautschuk her Veranlassung, uns mit Carotin zu beschäftigen, teils zur Erprobung analytischer Methoden, die die Zahl der Doppelbindungen erkennen lassen, teils zur Aufklärung der Frage, warum das noch ungesättigtere, farbige Carotin so wenig Ähnlichkeit mit dem Kautschuk in Bezug auf Viscosität, Assoziationsvermögen und dergleichen zeigt. Obwohl unsere Versuche erst in den Anfängen

stehen, nötigt uns die im März-Heft der „Berichte“ erschienene Arbeit von L. Zechmeister, L. v. Cholnoky und V. Vrabély¹⁾ doch, unsere bisherigen Ergebnisse schon kurz mitzuteilen.

I. Absorption des Carotins.



Carotin in Cyclohexan.

Wir verdanken eine quantitative Messung, auch im ultravioletten Teil des Spektrums, der Freundlichkeit der HHrn. G. Scheibe und A. Rosenberg. In obenstehender Figur sind als Abscissen die Wellenlängen in $m\mu$, als Ordinaten die dekadischen Logarithmen der Extinktionskoeffizienten K aufgetragen (aus $J = J_0 \cdot 10^{-k \cdot c \cdot d}$, wobei c die Konzentration in Molen pro Liter, d die Schichtdicke in cm ist). Die Absorptionskurve zeigt, daß eine quantitativ ungewöhnlich starke Absorption ($\log K > 5$) im sichtbaren Gebiet an der bekannten Stelle vorhanden ist. Es ist, wie wir sehen, ein Doppelmaximum bei 451 ($\log K$ 5.3) bzw. 482 ($\log K$ 5.2) $m\mu$. Die bisherigen qualitativen Beobachtungen stimmen damit befriedigend überein: I. Band: Monteverde: 482–465, Willstätter und Mieq: 480–470. II. Band: Monteverde: 455–437, Willstätter und Mieq: 453–437. Am interessantesten ist die Tatsache, daß das Hauptband des Carotins in eins zusammengezogen und von solcher Höhe ist, daß dieser pflanzliche Kohlenwasserstoff sich mit der Absorption vieler sehr kräftiger Farbstoffe durchaus messen kann und ungefähr der des Eosins (ebenfalls $K > 5$) gleichkommt. Eine so starke Extinktion kann wohl nur von einem System ausgehen, das eine größere Zahl konjugierter Doppelbindungen enthält. Außer dem Hauptband ist im Ultraviolett noch ein viel schwächeres Nebenband bei 273 $m\mu$ vorhanden.

II. Verhalten gegen Benzopersäure.

Kautschuk liefert mit Prileshajews Reagens in Chloroform bei 0° ziemlich rasch ein normales Kautschuk-oxyd der Formel $[C_5H_8O]_x$, in dem auf jede C_5H_8 -Gruppe eine Doppelbindung reagiert²⁾. Wir haben Carotin in

¹⁾ B. 61, 566 [1928]: Über die katalytische Hydrierung des Carotins.

²⁾ Pummerer und Burkard, B. 55, 3758 [1922]. Diese Reaktion wird jetzt zur Unterscheidung von Kautschuk-Fractionen neuerdings studiert.

gleicher Weise mit Benzopersäure geprüft und gefunden, daß auf das Molekül des Carotins $C_{40}H_{56}$ (536) 8 Atome aktiver Sauerstoff verbraucht werden, was also bei normalem Verlauf der Prileschajewschenschen Reaktion auf 8 Doppelbindungen im Molekül hindeutet.

Das Carotin war nach der Vorschrift von Willstätter und Mieg³⁾ bzw. Willstätter und Escher⁴⁾ aus Carotten-Pulver hergestellt, mit Schwefelkohlenstoff-Alkohol umgelöst und aus hochsiedendem Petroläther umkristallisiert (Schmp. 167.5—168.5⁰). Es wurde der Rückgang des Titers einer Benzopersäure-Lösung in Chloroform bei 0° in Gegenwart von Carotin und im Blindversuch ermittelt, die Persäure schließlich durch Durchschütteln mit einer wäßrigen Lösung von Jodkalium und Essigsäure reduziert und das freigemachte Jod mit Thio-sulfat titriert. Mineralsäure wurde dabei vermieden, da damit bei Carotin störende Farbenreaktionen auftreten können.

0.0881 g Carotin wurden in 25 ccm einer Benzopersäure-Lösung aufgelöst, von der 5 ccm einer Menge von 25.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod bzw. Thio-sulfat äquivalent waren. Die anfangs rotbraune Lösung wurde rasch gelb und gelbgrün, dann im Lauf von 24 Stdn. völlig farblos. Nach 24 und 48 Stdn. wurden wieder 5 ccm (enth. 0.0176 g Carotin) titriert. Nach Abzug der äußerst geringen Selbstzersetzung der Benzopersäure entsprach der Rückgang an aktivem Sauerstoff nach 24 Stdn. 5.2, nach 48 Stdn. 5.24 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thio-sulfat. Auf 1 Mol. Carotin (536) sind somit 126.7 bzw. 127.7 Teile Sauerstoff aufgenommen worden, was genau 8 Atomen ($126.7/16$) entspricht. Andere Versuche gaben ähnliche Werte. Es wurde bei 0° unter Licht-Ausschluß gearbeitet. Die farblose Endlösung des Carotins in Chloroform-Benzopersäure entfärbt noch Brom.

III. Verhalten gegen Chlorjod.

Das Verhalten des Carotins gegen Brom ist eigentümlich. Obwohl zweifellos viele Doppelbindungen im Molekül vorhanden sind, wird Brom doch nur in ganz geringem Umfang (1 Mol.) rein addiert⁵⁾. Es werden zwar nach Escher⁶⁾ 22 Atome Brom aufgenommen zur Formel $C_{40}H_{36}Br_{22}$, aber gleichzeitig werden 20 Mole Bromwasserstoff abgespalten. Es muß sich also um sehr labile Brom-Additionsprodukte handeln, die gleich wieder unter Bromwasserstoff-Entwicklung zerfallen, zum Teil auch wohl noch direkt weiter substituiert werden. Chlor verhielt sich wesentlich anders, indem unter Bildung eines sehr chlor-reichen Körpers nur wenig Chlorwasserstoff auftrat. Die Titration der Doppelbindungen des Carotins mit Chlor ist beabsichtigt, doch haben wir zunächst im Anschluß an Versuche beim Kautschuk Chlorjod benützt, das sich besser handhaben läßt. Die Jodzahl-Bestimmung von Kautschuk wurde von Pummerer und Mann im Anschluß an Versuche von Fisher und Gray⁷⁾ in Chloroform-Lösung ausgearbeitet und wird demnächst genauer mitgeteilt. Das unverbrauchte Chlorjod wird mit wäßrigem Jodkalium umgesetzt und als Jod titriert.

Bei der Reaktion von Carotin mit Chlorjod zeigt sich, daß bei Zimmer-Temperatur 11—11.5 Mol. Chlorjod von 1 Mol. Carotin verbraucht werden. Dies würde an sich viel besser als unser Benzopersäure-Wert (8) mit dem Hydrierungs-Ergebnis der ungarischen Autoren (a. a. O.) überein-

³⁾ A. 355, 15 [1907].

⁴⁾ Heinr. H. Escher, Dissertat., Zürich 1909; ferner R. Willstätter und H. H. Escher, Ztschr. physiol. Chem. 64, 47 [1910].

⁵⁾ vergl. das Carotin-dijodid von Willstätter und Mieg, a. a. O.

⁶⁾ Dissertat., Zürich 1909, S. 61.

⁷⁾ H. L. Fisher and A. E. Gray, Ind. Eng. Chem. 18, 414.

stimmen, deren rohes Perhydro-carotin, $C_{40}H_{78}$, der Aufnahme von 11 Mol. Wasserstoff entspricht. Aber es treten bei der Einwirkung von Chlorjod auf Carotin ungefähr 3 Mol. Halogenwasserstoff auf, von denen wir a priori nicht wissen, ob wir sie vom Jodverbrauch abziehen und auf Substitutionskonto setzen müssen oder nicht. Ziehen wir sie ab, so kommen wir wieder auf 8 Doppelbindungen wie oben bei der Benzopersäure. Für die Ausführung der folgenden Bestimmungen sagen wir Hrn. Franzjosef Mann unseren besten Dank.

- a) 0.0780 g Carotin verbrauchen 0.4013 g Jod ohne Säure-Abzug, 0.2982 g nach Abzug.
 b) 0.0518 g „ „ „ 0.2857 g „ „ „ 0.1931 g „ „ „

$C_{40}H_{56}$. Molgew. 536. Ber. für 11 $\bar{\bar{}}$ 2795 J, für 8 $\bar{\bar{}}$ 2032 J.

Ohne Säure-Abzug gef. 2757, 2957. — Mit Säure-Abzug gef. 2049, 1999.

Die erhaltenen Jodzahlen lassen sich mit der Zahl von 11 Doppelbindungen im Carotin-Molekül, die Zechmeister, Cholnoky und Vrabély auf Grund der Hydrierung annehmen, vereinbaren. Wir können aber diese Doppelbindungen in vorläufiger Weise so klassifizieren, daß 8 Doppelbindungen gegen Benzopersäure und Chlorjod wie normale aliphatische Doppelbindungen reagieren, während drei auf Benzopersäure bei normaler Reaktionsdauer nicht ansprechen und — wohl dieselben drei — mit Chlorjod anomal unter Abspaltung von Halogenwasserstoff reagieren. Man mag geneigt sein, die drei „tragen“ Doppelbindungen in einem Benzol(Cymol)-Kern unterzubringen. Etwas Sicheres läßt sich aber noch nicht sagen, solange das Verhalten längerer konjugierter Systeme gegen Benzopersäure und gegen Chlorjod nicht studiert ist.

IV. Xanthophyll und Benzopersäure.

Das Xanthophyll entstammte einer Chlorophyll-Darstellung und hatte, aus Methylalkohol umkrystallisiert, den Schmp. 172⁰. In genau derselben Weise wie Carotin geprüft, zeigte das Xanthophyll zu unserer großen Überraschung ebenfalls 8 Doppelbindungen und nicht weniger an, wie nach dem Sauerstoffgehalt und der Formel $C_{40}H_{56}O_2$ zu erwarten gewesen wäre.

0.0570 g Stbst. verbr. nach 24 Stdn. 0.00256 g O, nach 48 Stdn. 0.00268 g O. Auf das Mol von 568 umgerechnet, 127.6 bzw. 133.9 Teile Sauerstoff, was 8.0 bzw. 8.3 Doppelbindungen entspricht.

Die Untersuchung wird auch nach der präparativen Seite fortgesetzt. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Maggi G. m. b. H., Singen sprechen wir für die Förderung unserer Arbeit den aufrichtigsten Dank aus.

169. Rudolf Pummerer und Friedrich Luther: Über die Anlagerung von Triphenylmethyl an Radikale mit einwertigem Sauerstoff und an aromatische Peroxyde (X. Mitteilung über die Oxydation der Phenole).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 11. April 1928.)

In der 9. Mitteilung¹⁾ wurde von Pummerer und Rieche ein gemischtes aromatisches Peroxyd (I) beschrieben, das aus β -Binaphthol durch

¹⁾ B. 59, 2161 [1926].