

belle 3.

t n_D^{20}	t n_D^{20}	M_a		M^D		$M_\beta - M_a$		$M_\gamma - M_a$		EM_a	EM_D	$E(M_\beta - M_a)$	$E(M_\gamma - M_a)$
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
1.58958	—	63.29	65.15	63.80	65.90	1.66	2.28	2.65	—	+1.86	+2.10	+0.62	—
1.60512	1.62055	67.89	69.28	68.42	69.95	1.73	2.26	2.77	3.73	+1.39	+1.53	+0.53	+0.96
1.66798	—	82.59	87.76	83.29	88.97	2.24	4.26	3.59	—	+5.17	+5.68	+2.02	—
1.61146	—	87.19	90.83	87.91	91.89	2.31	3.43	3.71	—	+3.64	+3.98	+1.12	—
1.59269	1.60724	72.48	74.29	73.04	74.99	1.80	2.39	2.88	3.91	+1.81	+1.95	+0.59	+1.03
1.57708	1.58818	74.50	74.77	75.03	75.34	1.71	1.96	2.75	3.17	+0.27	+0.31	+0.25	+0.42

destillierte, ließ sich in den übergelassenen Anteilen mit Vanillin-Schwefelsäure Aceton nicht nachweisen⁸⁰⁾.

Um zu dem noch nicht bekannten 4.4-Diphenyl-2-methylbutanol-(2) (VII) zu gelangen, ließ man auf β,β -Diphenylpropionsäureäthylester (15 g) Methylmagnesiumjodid ($2\frac{1}{10}$ Molgew.) einwirken, zersetzte das Reaktionsprodukt nach 12-stdg. Stehen mit verd. Salzsäure und destillierte nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers das entstandene Carbinol im Vakuum. Wasserhelles, zähflüssiges Öl, das unter 12 mm Druck bei 180–182° siedet; $d_4^{20} = 1.036$, $n_D^{20} = 1.5636$.

$$E\Sigma_a = +0.11, E\Sigma_D = +0.13, E(\Sigma_\beta - \Sigma_a) = +15\%, E(\Sigma_\gamma - \Sigma_a) = +15\%.$$

0.0978 g Subst.: 0.3050 g CO₂, 0.0724 g H₂O.

C₁₇H₂₀O. Ber. C 84.9, H 8.4. Gef. C 85.1, H 8.3.

Die Versuche zur Gewinnung des 1.1-Dimethyl-3.3-diphenylpropens-(1) (IX) sollen nicht näher beschrieben werden, da sie, wie gesagt, nicht zu reinen Präparaten führten.

Das spektrochemische Beobachtungsmaterial ist in Tabelle 3 niedergelegt; die Bezifferung entspricht der in Tabelle 1 und im Text gewählten.

Marburg, Chemisches Institut.

108. Franz Faltis und Franz Vieböck: Über Bixin.

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Univers.-Institut in Wien.]

(Eingegangen am 31. Januar 1929.)

R. Kuhn¹⁾ hat auf die Ähnlichkeit des Carotins und ähnlicher Pflanzenfarbstoffe mit den von ihm synthetisch hergestellten, interessanten Diphenylpolyenen hingewiesen und den Schluß gezogen, daß sowohl die Farbe als die Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure in beiden Fällen durch die Zahl der konjugierten Doppelbindungen bedingt sei. Er betont die im wesentlichen aliphatische Natur des Carotins, C₄₀H₅₆, da es bei der katalytischen Hydrierung 22 Wasserstoffatome addiert, also in den Körper

⁸⁰⁾ Sabatier und Murat fanden den Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck bei 298–299° (korr.). Aus ihren Daten: $d_4^{20} = 0.9792$ und $n_D^{20} = 1.581$ ergibt sich $M_D = 75.61$, statt ber. 73.04. Die Zahlen jener Forscher: M_D gef. 74.3, ber. 73.7 beruhen auf irgendwelchem Versehen.

¹⁾ R. Kuhn und A. Winterstein, Helv. chim. Acta 11, 427 [1928].

$C_{40}H_{78}$ übergeht, der seiner Zusammensetzung nach nur 2 Ringsysteme enthält.

In den synthetischen Polyenen Kuhns scheint uns die Zahl der konjugierten Doppelbindungen nicht in erster Linie die Ursache der Farbigkeit zu sein, wie Kuhns²⁾ hochinteressante Überführung von 1.10 Diphenyldekapentaen in 1.8-Dibenzyl-oktatetraen zeigt: dieses ist vollständig farblos, während das 1.8-Diphenyl-oktatetraen leuchtend grünstichig-chromgelb ist. Es scheint also der Schluß gerechtfertigt, daß die unmittelbare Nachbarschaft der aliphatischen Doppelbindungen mit den Benzolkernen für die Farbigkeit wesentliche Voraussetzung ist.

R. Kuhn hat auch das Bixin, das nach den Untersuchungen von I. Herzig und F. Faltis³⁾ den Monomethylester einer vielfach ungesättigten Dicarbonsäure (mit ungleichartigen Carboxylen) darstellt, in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen und auf Grund von Mikroanalysen⁴⁾ die Formel von A. Heiduschka und A. Panzer⁵⁾ $C_{25}H_{30}O_4$ als richtig angenommen. In dieser Angelegenheit möchten wir uns im wesentlichen darauf beschränken, auf die Entgegnung von I. Herzig und F. Faltis auf Heiduschkas Veröffentlichung hinzuweisen, besonders auf das im letzten Absatz derselben Gesagte, und nochmals eine Übersicht aller für die Aufstellung der Formel $C_{26}H_{30}O_4$ sprechenden Analysen zu geben (Mittelwerte):

Bixin: Mizzan⁷⁾: C 76.88, H 7.41 (aus 4 Analysen); Pregl mit Gasometer⁷⁾: C 76.72, H 7.59; (OCH_3 7.81).

$C_{26}H_{30}O_4$ (M = 406.24). Ber. C 76.80, H 7.45 (OCH_3 7.64).

$C_{25}H_{30}O_4$ (M = 394.24). „ „ 76.10, „ 7.68 („ 7.87).

Äquiv.-Gew. von R. Kuhn (l. c.) ermittelt zu 404, 394.

Methyl-bixin: Mizzan⁷⁾: C 77.05, H 8.00 (aus 3 Analysen); Pregl mit Gasometer⁷⁾: C 77.00, H 7.69 (aus 2 Analysen); Rinke⁸⁾: C 77.22, H 7.86 (aus 2 Analysen); van Hasselt⁹⁾: C 77.20, H 7.85 (aus 2 Analysen); (OCH_3 14.70⁷⁾).

$C_{27}H_{32}O_4$ (M = 420.26). Ber. C 77.10, H 7.68 (OCH_3 14.67).

$C_{26}H_{32}O_4$ (M = 408.26). „ „ 76.43, „ 7.91 („ 15.20).

Dihydro-methylbixin: Mizzan⁷⁾: C 77.01, H 8.36 (aus 5 Analysen); (OCH_3 14.56⁷⁾).

$C_{27}H_{34}O_4$ (M = 422.27). Ber. C 76.73, H 8.12 (OCH_3 14.70).

$C_{26}H_{34}O_4$ (M = 410.27). „ „ 76.05, „ 8.35 („ 15.15).

Perhydro-bixin: Pittner¹⁰⁾: C 73.40, H 11.47 (aus 2 Analysen); Klein¹⁰⁾: C 73.31, H 11.60; (OCH_3 7.57).

$C_{26}H_{48}O_4$ (M = 424.38). Ber. C 73.52, H 11.40 (OCH_3 7.31).

$C_{25}H_{48}O_4$ (M = 412.38). „ „ 72.75, „ 11.74 („ 7.53).

Perhydro-methylbixin: Vieböck: C 74.24, H 11.73 (aus 2 Analysen); Pittner¹⁰⁾: C 73.06, H 11.71 (aus 3 Analysen); (OCH_3 14.03).

$C_{27}H_{50}O_4$ (M = 438.40). Ber. C 73.91, H 11.50 (OCH_3 14.15).

$C_{26}H_{50}O_4$ (M = 426.40). „ „ 73.19, „ 11.82 („ 14.55).

²⁾ R. Kuhn und A. Winterstein, *Helv. chim. Acta* **11**, 124, 134 [1928].

³⁾ A. **431**, 46 [1923].

⁴⁾ R. Kuhn, A. Winterstein und W. Wiegand, *Helv. chim. Acta* **11**, 723 [1928].

⁵⁾ B. **52**, 546 [1917].

⁶⁾ B. **52**, 927 [1917].

⁷⁾ Herzig und Faltis, *Monatsh. Chem.* **35**, 1005—1008 [1914].

⁸⁾ *Chem. Weekblad* **1915**, 998.

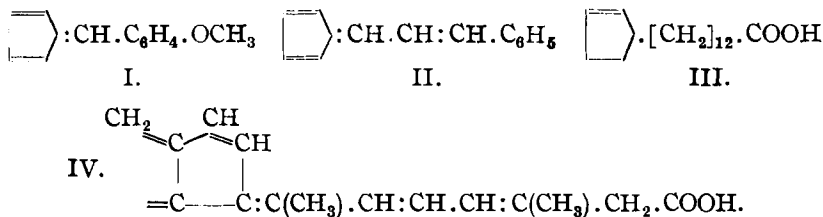
⁹⁾ *Chem. Weekblad* **1916**, 435.

¹⁰⁾ Herzig und Faltis, A. **431**, 49—50 [1923].

Am beweiskräftigsten sind wohl die Mikroanalysen von Pregl mit Gasometer, sowie die Analysen der holländischen Forscher, die ja ursprünglich tiefere C-Werte erhalten und die Formel $C_{28}H_{34}O_5$ aufgestellt hatten, sich aber später Herzig und Faltis vollständig anschlossen. Schließlich sei noch auf das in der Arbeit von F. Faltis und F. Neumann¹¹⁾ über die Schwierigkeit der Elementaranalyse von Isochondodendrin Gesagte hingewiesen. Die hier, wo auch die Mikro-analyse in der Hand Geübter zu tiefe Werte ergab, zum Ziel führende Methode (Vermischen der Substanzen im langen Schiffchen mit Bleichromat¹²⁾) wurde auf den Rat des einen von uns auf das Bixin angewendet und lieferte die in der ersten Bixin-Arbeit von Herzig und Faltis kurz erwähnten Werte 76.90, 76.91 % C, die dann neben den zu hohen Methoxylzahlen den Anstoß zur Aufstellung der neuen Bixin-Formel gaben.

R. Kuhn kommt unter Zugrundelegung der Formel $C_{25}H_{30}O_4$ für das Bixin und Berücksichtigung der von Herzig und Faltis aufgefundenen Aufnahme von 18 Wasserstoffatomen bei der katalytischen Hydrierung zur Formel $C_{25}H_{48}O_4$ für das vollständig hydrierte Bixin, bzw. $C_{24}H_{46}O_4$ für das hydrierte Nor-bixin, das also eine rein aliphatische Dicarbonsäure sein müßte. In der von ihm zur Diskussion gestellten Bixin-Formel nehmen die beiden endständigen Carboxylgruppen die Stelle der Phenyle in den synthetischen Polyenen ein. Ob aber die Konjugierung der aliphatischen Doppelbindungen mit den Carboxylgruppen denselben Effekt auf die Farbigkeit ausübt wie die Nachbarschaft mit den Phenylgruppen in den Diphenylpolyenen, möchten wir bezweifeln; die von R. Kuhn angekündigte Synthese von Polyen-dicarbonsäure mit endständigen Carboxylen wird wohl erst die Entscheidung in dieser Frage bringen.

Hält man dagegen an der Bixin-Formel $C_{28}H_{30}O_4$ fest, resultiert für das Perhydro-norbixin die Formel $C_{25}H_{46}O_4$ und damit das Vorliegen eines Ringsystems im Molekül des Farbstoffes. Dieses scheint uns von wesentlicher Bedeutung für die intensive Farbigkeit des Bixins zu sein: wir möchten dasselbe als ein Fulven-Derivat ansprechen. Daß schon die einfachen Fulvene, z. B. Dimethyl-fulven, leuchtend orangegelb gefärbt sind, ist bekannt. *p*-Methoxyphenyl-fulven¹³⁾ (I) mit 3 konjugierten Doppelbindungen tritt in Form roter Spieße auf mit orangegelber Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure, während das entsprechende 1.6-Diphenyl-hexatrien von Kuhn erst hellgrüngelb ist (Schwefelsäure-Reaktion ebenso), Cinnamenyl-fulven³⁾ (II) liefert blaurote Krystalle, die Reaktion mit Schwefelsäure ist tiefviolett mit blauer Fluoreszenz; das entsprechende 1.8-Diphenyl-oktatetraen ist, wie erwähnt, grünstichig chromgelb, die Schwefelsäure-Reaktion rot. Erst das 1.16-Diphenyl-hexadecaoktaen kann in der Farbe (blaustichig kupferrot) mit dem Cinnamenyl-fulven mit 4 Doppelbindungen konkurrieren.



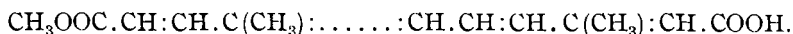
¹¹⁾ Monatsh. Chem. **42**, 314 [1921].

¹²⁾ Identisch mit der von Heiduschka und Panzer (l. c.) angewandten Methode.

¹³⁾ J. Thiele und H. Balhorn, A. **348**, 9 [1906].

Ob in den anderen verwandten Pflanzenfarbstoffen, wie im Carotin (in dem übrigens 2 Ringsysteme nachgewiesen sind), die im allgemeinen viel weniger intensiv gefärbt sind, Fulven-Ringe anzunehmen sind, möchten wir nicht diskutieren, da wir sie nie in Händen gehabt haben. Vielleicht ist das schwachfarbige Carotin ein echter Polyen-Farbstoff im Sinne Kuhns bzw. P Karre¹⁴⁾, d. h. die Farbe nur durch die Häufung besonders zahlreicher Doppelbindungen hervorgerufen. Bixin stände dann zum Carotin (wenigstens was das System der konjugierten Doppelbindungen betrifft) im Verhältnis von Chaulmoograsäure¹⁵⁾ (III) zur Ölsäure. Bemerkenswert ist, daß jene Säure aus dem Öl der Samen von Taraktogenos Kurzii King stammt, einer Pflanze, die gleich Bixa Orellana L. (aus welcher der Orlean-Farbstoff gewonnen wird) der Familie der Bixaceen angehört. Wir halten es auch nicht für ausgeschlossen, daß die Formel des einen oder anderen Pflanzenfarbstoffes dieser Reihe eine Korrektur erfahren wird, da infolge ähnlicher Schwierigkeiten bei der Elementaranalyse wie beim Bixin zu tiefe C-Werte vorliegen.

Früher suchte der eine von uns¹⁶⁾ diesen Fulven-Ring an einem Ende des als aus 5 Isopren-Bausteinen zusammengesetzt gedachten Nor-bixin-Moleküls (C₂₅H₂₈O₄) und führte als Vorarbeit für die Synthese des Perhydro-norbixins den Aufbau des unbekanntem 3.4-Dimethyl-cyclopentanons-(1) durch. Bei genauerer Durchsicht der ausgezeichneten Arbeiten von I. I. Rinkes und I. F. van Hasselt über die Ozonisierung von Methylbixin und Bixin¹⁷⁾ ergibt sich jedoch, daß die beiden Carboxyle am Ende des Systems sich befinden und der Fulven-Ring wohl in der Mitte des Moleküls zu suchen ist. Methyl-bixin lieferte nämlich hierbei, außer Methyl-glyoxal, β -Acetyl-acrylsäure-ester, CH₃COO.CH:CH.CO.CH₃, neben dem Methyl-ester einer ungesättigten Aldehyd-carbonsäure C₈H₁₀O₃, die nach Oxydation zur Säure mit Silberoxyd, Verseifung zur Dicarbonsäure und katalytische Reduktion unter Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen in eine Substanz überging, die äußerst wahrscheinlich β -Methyl-adipinsäure ist: HOC.CH:CH.C(CH₃):CH.COCH₃ \rightarrow HOOC.CH₂.CH₂.CH(CH₃).CH₂.COOH. Bei der Ozonisierung von Bixin hingegen tritt wohl β -Acetyl-acrylsäure-ester auf, an Stelle des Esters C₈H₁₀O₃ jedoch eine Aldehydsäure. Somit sind beide Enden des Bixin-Moleküls auf 5 bzw. 7 Kohlenstoffglieder festgelegt, ebenso die Stellung der Carbinethoxygruppe im Bixin:



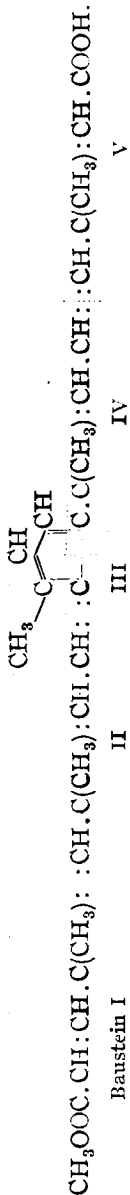
Will man die Bixin-Formel durch Einführung der mittleren 3 Isopren-Bausteine ergänzen und zugleich den Fulven-Ring einfügen, kann man sich etwa die auf S. 705 formulierte Vorstellung über den Aufbau des Bixins machen.

Diese Formulierung gleicht in vielen Punkten der von R. Kuhn auf Grund der Zusammensetzung C₂₈H₃₀O₄ aufgestellten Formel im regelmäßigen Wechsel von einfacher und Doppelbindung, nur ist die Stellung der Methylgruppen eine andere, da R. Kuhn das Auftreten des Aldehydsäure-esters C₈H₁₀O₃ (\rightarrow β -Methyl-adipinsäure) nicht berücksichtigt, sowie der Fulven-Ring eingebaut. Diese Formel scheint auch die Isomerisierung des Bixins

¹⁴⁾ P. Karrer und H. Salomon, Helv. chim. Acta **11**, 515 [1928].

¹⁵⁾ G. A. Perkins und A. O. Cruz, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 1070; C. **1927**, I 3066.

¹⁶⁾ F. Faltis und H. Wagner, A. **433**, 103 [1923]. ¹⁷⁾ Chem. Weckblad **1917**, 891.



zum β -Bixin¹⁸⁾ besser zum Ausdruck bringen zu können, als die Kuhnsche (IV).

Allerdings verlangt das Auftreten von β -Acetyl-acrylsäure-ester bei der Ozonisierung, daß der Isopren-Baustein I unverzweigt anzunehmen ist. Doch findet sich unter den Eiweiß-Spaltstücken, neben dem verzweigten Leucin und Isoleucin (die sicherlich genetisch mit dem Isopren verknüpft sind), auch das Nor-leucin mit unverzweigter Kette.

Schließlich sei über einige Versuche berichtet, die schon mehrere Jahre zurückliegen und näheren Aufschluß über die Konstitution des Bixins geben sollten. Vor allem wollten wir die Möglichkeit ausschließen, daß im Bixin die Atomgruppierung $-\text{C}(\text{:O}).\text{CH}:\text{C}(\text{OH})-$, die vielleicht auch der katalytischen Hydrierung entgehen könnte, das Vorliegen von Carboxylen vortäusche. Diese Entscheidung wurde durch Behandeln des Perhydro-norbixins mit Phosphorpentachlorid und Ersatz der beiden eingeführten Chloratome durch die NH_2 -Gruppe herbeigeführt. Es entstand ein Diamid, das sich auch durch Behandeln mit Thionylchlorid und Umsetzung mit Ammoniak bildete. Es liegt also im Perhydro-norbixin tatsächlich eine Dicarbonsäure vor, die über das Chlorid in das Diamid überführbar ist. Ein in die obenerwähnte Atomgruppierung unter Ersatz von Sauerstoff eingeführtes Chloratom müßte zur doppelten Umsetzung mit Ammoniak unfähig sein.

Weiter wurde versucht, das Perhydro-norbixin in das Bromid der α,α' -bromierten Dicarbonsäure $\text{Br.CO.CH}(\text{Br}).\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3)\dots\dots\dots\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CH}(\text{Br}).\text{CO.Br}$ nach Hell-Volhard-Zelinsky¹⁹⁾ überzuführen, um dann durch Abspaltung von Bromwasserstoff zu einer zweifach ungesättigten Dicarbonsäure zu gelangen und so einen schrittweisen oxydativen Abbau des Moleküls zu ermöglichen. Die Reaktion verlief aber komplizierter, es wurden annähernd 5 Wasserstoffatome durch Brom ersetzt, jedenfalls begünstigt durch das Vorhandensein mehrerer Verzweigungsstellen der Kette (Methingruppen), wodurch erfahrungsgemäß Substitution erleichtert wird.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Perhydro-bixins.

2.7414 g Bixin (schmelzpunkt-rein), in Eisessig gelöst, verbrauchten bei Gegenwart von 5-proz. Pd-Bariumsulfat als Katalysator 1540 ccm (15^0 , 727 mm) = 0.1254 g Wasserstoff.

Ber. für die Aufnahme von 16 H: 0.1088, 18 H: 0.1224, 20 H: 0.1360 g H unter Zugrundelegung von $M = 406.24$ für Bixin.

¹⁸⁾ Herzig und Faltis, A. 431, 46.

¹⁹⁾ siehe H. Meyer, Analyse u. Konstitut.-Ermittl. organ. Verbindungen, 4. Aufl. [1922], S. 731.

Auch die übrigen Hydrierungen dieser Art zeigten bei der Wasserstoff-Aufnahme dieselbe Abweichung von 2—3% von der für 18 H berechneten Menge nach der Plus-Seite, entsprechend der im blinden Versuch ermittelten Undichtigkeit der Apparatur.

Perhydro-methylbixin.

Bei den Versuchen, das so gewonnene Perhydro-bixin, $C_{26}H_{48}O_4$, der Vakuum-Destillation zu unterwerfen²⁰⁾, konnte geringe Zersetzung unter CO_2 -Abspaltung nicht vermieden werden, da wir kein Metallbad zur Verfügung hatten. Die Analyse lieferte daher etwas zu hohe C- und H-Werte. Daher wurde vor der Reinigung durch Destillation stets das Perhydro-bixin mit methylalkoholischer Salzsäure zum Perhydro-methylbixin verestert, eine Umsetzung, die rasch und quantitativ verläuft (l. c. S. 54). Die nunmehr durchgeführte Destillation verlief ohne Zersetzung; bei 12 mm und 278—285° ging ein schwach gelblich gefärbtes Öl über, das aus verschiedenen Darstellungen gut übereinstimmende Analysendaten lieferte.

4.245 mg Sbst. (1. Darst.): 11.527 mg CO_2 , 4.530 mg H_2O . — 4.620 mg Sbst. (2. Darst.): 12.606 mg CO_2 , 4.761 mg H_2O .

Gef. C 74.06, 74.42, H 11.94, 11.53 (siehe Zusammenstellung auf S. 702).

Darstellung des Diamids des Perhydro-norbixins.

Die Verseifung des Perhydro-methylbixins wurde mit methylalkoholischer Kalilauge vorgenommen (l. c., S. 51). Aus 24 g Öl wurden so durch Ausäthern nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure 20.5 g vakuum-trocknen Perhydro-norbixins gewonnen.

a) 6 g Sbst. wurden mit der für 2 Carboxyle berechneten Menge Phosphorpentachlorid zusammengeschmolzen; die Reaktion verlief ziemlich träge und mußte schließlich durch Erhitzen am Wasserbade (unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit) zu Ende geführt werden. Nach 3 Stdn. wurde das Reaktionsgemisch im Vakuum unter Durchleiten von trockner Luft auf 100° erhitzt, bis sämtliches Phosphoroxychlorid entfernt war. Das zurückbleibende Säure-chlorid ließ sich im Vakuum nur unter weitestgehender Zersetzung destillieren; es wurde daher direkt in konz. wäßriges Ammoniak eintropfen gelassen, wobei mäßige Wärme-Entwicklung auftrat. Da sich die einfallenden Tropfen sofort mit einer festen Haut umgaben, wodurch das Hineindiffundieren des Ammoniaks sich äußerst verlangsamte, konnte erst durch andauerndes Durchkneten unter Ammoniak eine vollständige Umsetzung erzielt werden. Die klebrige, graue Masse wurde zur Entfernung des anhaftenden Salmiaks mit Wasser auf 100° erwärmt, wobei das Reaktionsprodukt schmolz und als Öl abgeschöpft werden konnte.

Durch Behandeln mit kaltem Äther konnte ein Öl extrahiert werden, das halogen-frei war und auch nach einem Jahr nicht krystallisierte. Die Analyse desselben läßt erkennen, daß nur ein Stickstoff eingetreten war;

vielleicht lag ein Imid $C_{23}H_{44} \begin{matrix} CO \\ < \\ CO \end{matrix} > NH$ vor.

4.106 mg Sbst.: 0.157 ccm N (18°, 727 mm). — 4.302 mg Sbst.: 0.163 ccm N (18°, 727 mm).

$C_{25}H_{46}O_2N$. Ber. N 3.58. Gef. N 4.29, 4.25.

Das feste Diamid, das noch immer salmiak-haltig und in kaltem Äther fast unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und Chloroform war, konnte

²⁰⁾ vergl. Herzig und Faltis, A. 439, 49.

durch vielfach wiederholtes fraktioniertes Extrahieren im Soxhlet-Apparat mittels siedenden Äthers und Umkrystallisieren aus demselben rein weiß erhalten werden. Es zeigte dann krystallinisches Gefüge und schmolz konstant bei 107—109°, nach vorhergehendem Sintern bei 100°. Ausbeute an reinem Produkt 20%.

6.632 mg Sbst.: 0.412 ccm N (18°, 727 mm). — 4.610 mg Sbst.: 0.294 ccm N (18°, 727 mm). — 3.872 mg Sbst.: 0.245 ccm N (18°, 727 mm).

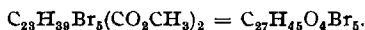
$C_{25}H_{48}O_2N_2$. Ber. N 6.87. Gef. N 6.97, 7.16, 7.10.

b) Die Umsetzung des Perhydro-norbixins mit Thionylchlorid (in großem Überschuß angewendet) verlief auch am Wasserbade ziemlich träge; die Substanz geht schließlich vollständig in Lösung. Reaktionsdauer 10 Stdn. Nach Entfernung des überschüssigen Thionylchlorids im Vakuum wurde diesmal das dünnflüssige Chlorid aus einer feinen Capillare in das eisgekühlte Ammoniak gepreßt, nach 2 Stdn. das gebildete Amid abgesaugt und getrocknet; die ammoniakalische Mutterlauge war frei von organischer Substanz. Es wurden dieselben Reaktionsprodukte wie mit Phosphorpentachlorid in der nämlichen Ausbeute erhalten. Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt (107—109°) des Diamids mit dem früher beschriebenen waren identisch.

Einführung von Brom nach Hell-Volhard-Zelinsky in das Perhydro-norbixin: Pentabrom-perhydro-methylbixin.

10.26 g Perhydro-norbixin wurden mit 0.83 g rotem Phosphor verrieben; der Gesamtverbrauch an Brom betrug ca. 16 ccm, wobei als Ende der Reaktion das vollständige Aussetzen der Bromwasserstoff-Entwicklung beobachtet wurde. Die Umsetzung dauerte insgesamt 19 Stdn.; während der ersten 4 Stdn. war sie auf dem Wasserbade noch sehr lebhaft, flaute dann aber ab, so daß sie im siedenden Wasserbade beendet werden mußte. Bei vorsichtigem Brom-Zusatz war auch am Beginn der Bromierung Kühlung nicht notwendig. Das dunkelgefärbte Produkt wurde im Vakuum vom überschüssigen Brom befreit und hierauf in viel absol. Methylalkohol eingegossen. Die Ester-Bildung verlief sehr träge, so daß sie erst nach 1-stdg. Erhitzen am Wasserbade zu Ende war. Nach dem Abdestillieren des Methylalkohols hinterblieb ein dickflüssiges Öl, das beim Versuch einer Vakuum-Destillation lebhaftere Zersetzung unter Bromwasserstoff-Entwicklung zeigte. Die Analysen des Rohproduktes ergaben, daß annähernd 5 Bromatome in den Ester eingetreten waren:

1) 4.326 g Sbst.: 5.905 mg CO₂, 2.226 mg H₂O. — 2) 4.397 mg Sbst.: 5.997 mg CO₂, 2.232 mg H₂O. — 3) 2.73 mg Sbst.: 28.00 mg AgBr (nach Carius). — 4) 19.15 mg Sbst.: 22.72 mg AgBr (nach Carius). — 5) 3.339 mg Sbst.: 1.750 mg AgJ (nach Zeisel). — 6) 6.568 mg Sbst.: 3.350 mg AgJ (nach Zeisel).



Ber. C 38.90, H 5.45, Br 47.97, OCH₃ 7.45.

Gef. „ 37.23, 37.20, „ 5.76, 5.68, „ 50.22, 50.47, „ 6.93, 6.74.

Nach dem Lösen in Äther und Durchschütteln mit schwacher Lauge konnte ein Rest freien Broms entfernt werden, welchen das Öl trotz Durchleitens von trockner Luft im Vakuum bei 100° zurückgehalten hatte; der Brom-Gehalt sank dadurch auf 49.05%, der C-Wert stieg auf 38.08%.

Es sei schließlich noch bemerkt, daß wir Azelainsäure nach der Angabe von C. Neuberg²¹⁾ bromierten, wobei auch ein ziemlicher Phosphor- und ein sehr großer

²¹⁾ Biochem. Ztschr. 1, 282; C. 1906, II 765.

Brom-Überschuß gegen die Umsetzungsgleichung: $3 \text{C}_5\text{H}_{10}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2 + 2 \text{P} + 22 \text{Br} = 3 \text{C}_5\text{H}_{10}(\text{CHBr}\cdot\text{CO}\cdot\text{Br})_2 + 2 \text{HPO}_3 + 10 \text{BrH}$ angewendet wird, ohne daß hier (eine Folge der unverzweigten Kette) mehr Bromatome als die zwei in α -Stellung zu den Carboxylgruppen eintretenden im Reaktionsprodukt sich gefunden hätten.

109. W. N. Ipatiew: Verdrängung von Metallen und ihren Oxyden durch Wasserstoff unter Druck bei hohen Temperaturen: W. N. Ipatiew und O. E. Swjaginzew: Einwirkung von Wasserstoff bei hohen Drucken und Temperaturen auf Lösungen von Rutheniumsalzen.

[Aus d. Chem. Institut d. Akad. d. Wiss. in Leningrad.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1928.)

In früher veröffentlichten Arbeiten¹⁾ ist gezeigt worden, daß der Wasserstoff unter Druck bei 120–350° Metalle (Kupfer, Zink, Wismut, Cadmium, Nickel u. a.) aus den Lösungen ihrer Salze verdrängt. Die einen von diesen Metallen (Kupfer, Cadmium, Silber) setzen sich aus den Lösungen in rein metallischem Zustande ab, während andere (Eisen, Mangan u. a.) mit Wasser reagieren und Hydroxyde liefern oder als wasser-freie Sauerstoff-Verbindungen niedergeschlagen werden. Ein außerordentliches Interesse bot die Einwirkung von Wasserstoff unter Druck auf Lösungen von Rutheniumsalzen, da nach den Angaben von Claus²⁾, Gutbier³⁾, Remy⁴⁾, Linde⁵⁾ u. a., die die Oxyde des Rutheniums untersucht haben, metallisches Ruthenium leicht bei Reduktionen entsteht und andererseits auch leicht die wäßrigen und wasser-freien Sauerstoff-Verbindungen gibt. Es konnte erwartet werden, daß dieses Metall bei der Einwirkung von Wasserstoff auf seine Salze je nach den Reaktions-Bedingungen verschiedene Reaktions-Produkte liefern würde: bald wird es sich wie das Eisen verhalten, dessen Analogon es ist, unter anderen Bedingungen dagegen wird es den Metallen der Platin-Gruppe, denen es nach seinen Eigenschaften am nächsten steht, ähnlich sein.

Als Ausgangsmaterial für die Versuche dienten verdünnte, etwas mit Salzsäure angesäuerte, wäßrige Lösungen von Kalium-, Natrium-, Ammonium-pentachloro-ruthenaten, sowie die Lösung des Oxychlorids der Rutheniumsäure, $\text{H}_2\text{Ru}(\text{OH})_2\text{Cl}_4$. Alle diese Salze geben unter dem Einfluß von Wasserstoff genau dieselben Reaktions-Produkte.

Die Versuche wurden in der „Ipatiewschen Bombe“ in großen Reagenzgläsern aus schwerschmelzbarem Glas ausgeführt. Erhitzt wurde 6–10 Stdn. in einem elektrisch heizbaren Luft-Thermostat. Die bei den Versuchen verwendeten Drucke wurden zwischen 60 und 150 Atm. gewählt. Die Einwirkung von Wasserstoff auf Lösungen von Rutheniumsalzen wurde bei Temperaturen zwischen Zimmer-Temperatur und 350° untersucht.

¹⁾ Ipatiew, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **41** [1909], **43** [1911], **58**, 664 [1926]; B. **56**, 1663 [1923].

²⁾ Claus, Chemische Untersuchung der Rückstände des Uraler Platin-Erzes und des Metalls Ruthenium [Kasan 1845]; A. **59**, 234 [1846].

³⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **45**, 243 [1905], **96**, 182 [1916].

⁴⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **137**, 365 [1924].

⁵⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **163**, 345 [1927].