

Beträgt die Einwirkungsdauer nicht über 1–2 Stdn., so liegen die gefundenen Werte in der Nähe von 8 Br₂. Allerdings ist der Brom-Verbrauch bei verschiedenen Versuchsreihen der Zeit nicht proportional, offenbar, weil die Addition mit großer Geschwindigkeit verläuft, die sekundären Reaktionen aber, infolge kleiner Zufälligkeiten, mehr oder weniger rasch eintreten. Auch ist die Titration mit gewissen Fehlern behaftet. Im allgemeinen scheint Carotin etwas träger zu reagieren. Beispiele:

Farbstoff	g Sbst.	Dauer Min.	verbraucht ccm o. i. n. Brom	addiert Mole Br ₂
Carotin	0.0551	2	15.92	7.7
„	0.0425	5	12.13	7.7
„	0.0456	30	13.42	7.9
Xanthophyll.....	0.0400	15	11.12	7.9
„	0.0400	60	11.84	8.4
„	0.0400	180	11.96	8.5

360. L. Zechmeister und V. Vrabély: Zur Deutung der colorimetrischen Hydrierungskurve von Carotinoiden.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Pécs, Ungarn.]

(Eingegangen am 2. August 1929.)

In einem Beitrag zum Konstitutionsproblem des Carotins wurde untersucht, in welcher Weise die Farbintensität der Lösung bei fortschreitender katalytischen Hydrierung sinkt¹⁾. Stellt man die jeweilige Farbstärke in Abhängigkeit von der Gasaufnahme graphisch dar, so entsteht eine für Carotin und Xanthophyll²⁾ sehr ähnliche, charakteristische Kurve. Aus ihrem weitgehend geradlinigen Verlauf und der völligen Entfärbung der Flüssigkeit in einem Zeitpunkte, als noch die Aufnahme von 3 Mol. Wasserstoff aussteht, wurde gefolgert, daß sich das ungesättigte System in zwei Gruppen scheiden läßt, nämlich in 8 konjugierte, leicht hydrierbare und in 3 schwerer reduzierbare Doppelbindungen. Dazu mußte allerdings der folgende Vorbehalt gemacht werden: „Es sei . . . hervorgehoben, daß die gegebene Deutung der beiden Kurven voraussetzt, daß der von R. Kuhn und A. Winterstein für konjugierte Systeme festgestellte Verlauf der katalytischen Hydrierung (der graphisch eine durchlaufende Gerade ergibt) auch für die vorliegenden komplizierten Gebilde streng gilt. Sollte sich dies in der Folge nicht bewahrheiten, so wird dem in der Theorie natürlich Rechnung zu tragen sein.“³⁾

Zur Gewinnung einer kritischen Grundlage für die Beurteilung derartiger Kurven schien es uns nützlich, einen konstitutionell geklärten Polyen-Farbstoff mit der gleichen Methode zu untersuchen. Wir wählten dazu das Bixin, C₂₅H₃₀O₄ (in Form seines leichter löslichen Methylesters), dessen Strukturformel von R. Kuhn und A. Winterstein⁴⁾ aufgestellt wurde. Von den 25 Kohlenstoff-Atomen des natürlichen Pigments liegen bekanntlich 3 in COOH- bzw. COOCH₃-Gruppen vor, weitere 4 wurden als Methyl-Seitenketten ermittelt⁵⁾, so daß 18 C-Atome 9 Doppelbindungen tragen müssen, an deren ununterbrochenen Konjugation nicht zu zweifeln ist.

¹⁾ B. 61, 1534 [1928].

²⁾ B. 61, 2003 [1928].

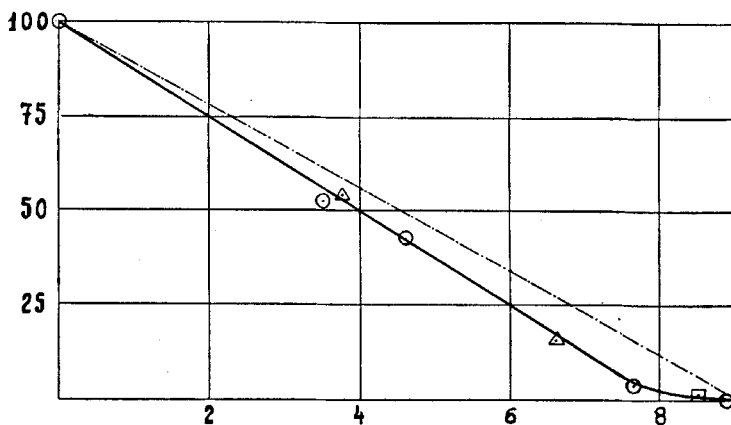
³⁾ B. 61, 2005 [1928].

⁴⁾ Helv. chim. Acta 11, 427 [1928].

⁵⁾ R. Kuhn, A. Winterstein und L. Karlovitz, Helv. chim. Acta 12, 64 [1929].

Die Perhydrierung des Orlean-Farbstoffes wurde bereits von J. Herzig und F. Faltis⁶⁾ durchgeführt, dann von R. Kuhn, A. Winterstein und W. Wiegand⁷⁾, sowie jüngst von P. Karrer, A. Helfenstein, R. Widmer und Th. B. van Itallie⁸⁾ bestätigt.

Das Methyl-bixin, $C_{26}H_{32}O_4$, sollte eine von Anfang bis zum Ende geradlinig verlaufende colorimetrische Kurve ergeben, wenn das Reaktionsgemisch in jedem Zeitpunkte tatsächlich nur aus unversehrt und völlig hydriertem Ausgangsmaterial besteht. Aus der Figur geht indessen deutlich hervor, daß dieses Postulat nicht streng erfüllt wird, indem die Kurve etwa vor Verbrauch des letzten Wasserstoff-Moleküls stark einzubiegen beginnt.



Figur 1.

Colorimetrische Hydrierungskurve von Methyl-bixin in Eisessig. (Abszisse: Mole Wasserstoff, Ordinate: Farbstärke in Prozenten der anfänglichen Farbintensität. Strichpunktiert: der erwartete Verlauf.)

Es ist nicht ohne Interesse, daß sich die abgebildete Kurve mit dem bis zum Punkte 9 H_2 reichenden Teile der Carotin-Kurve genau deckt: hier wie dort gehen durch Eintritt von 2, 4 bzw. 6 H_2 nacheinander $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ bzw. $\frac{3}{4}$ der Farbintensität verloren. In beiden Fällen ist die Gerade auf den Punkt 8 H_2 gerichtet, der aber infolge der Einbiegung nicht mehr erreicht wird. Die abgebildete Kurve widerspricht nicht der Annahme, daß die Doppelbindungen des Carotins und Xanthophylls in zwei Gruppen zerfallen. Wenn sich aber diese Zweiteilung auf anderem Wege einwandfrei bestätigen lassen wird, so muß sie wohl im Sinne von $9 + 2$ (und nicht, wie wir meinten, $8 + 3$) vorgenommen werden. Möglicherweise ist das konjugierte Doppelbindungs-System des Carotins mit dem Hauptteil des Bixin-Moleküls struktur-identisch und gewiß demselben sehr ähnlich.

Es sei in diesem Zusammenhange erwähnt, daß P. Karrer und W. E. Bachmann⁹⁾ auf Grund völlig anderer Überlegungen zum Schlusse

⁶⁾ A. 431, 30 [1922].

⁷⁾ Helv. chim. Acta 11, 716 [1928].

⁸⁾ Helv. chim. Acta 12, 741 [1929].

⁹⁾ Helv. chim. Acta 12, 285 [1929].

gekommen sind, daß die 13 Doppelbindungen des Lycopins nicht durchgehend konjugiert sein können, sondern daß das ungesättigte System des Tomaten-Farbstoffs unterbrochen sein muß.

Beschreibung der Versuche.

Das Bixin, sowie sein Methyl-Derivat wurden nach dem Verfahren von J. F. B. van Hasselt¹⁰⁾ aus Bixa orellana dargestellt. 1 kg unserer Droge lieferte 8 g 2-mal aus Essigester umkrystallisiertes Bixin vom Schmp. 193⁰ (korr.). Der Methylester wurde gleichfalls aus Essigester öfters umkrystallisiert und ergab dann folgende Zahlen (vergl. die Analyse von P. Karrer und seinen Mitarbeitern¹¹⁾):

0.1650 g Sbst. (im Vakuum, bei 70⁰ konstant): 0.4640 g CO₂, 0.1144 g H₂O. —
0.2424 g Sbst.: 0.2734 g AgJ (nach Zeisel).

C₂₆H₃₂O₄. Ber. C 76.42, H 7.90, OCH₃ 15.20. Gef. C 76.69, H 7.76, OCH₃ 14.90.

Bei der Perhydrierung von 0.5952 g Sbst. in 350 ccm Eisessig wurden 336.5 ccm Wasserstoff (22⁰, 746 korr. 723.5 mm) verbraucht. Gef. 296.5 ccm (0⁰, 760 mm), statt ber. 294 ccm. Ergebnis: 9.1 Mole Wasserstoff.

Sowohl bei diesem, als auch bei den untenstehenden Versuchen kam die Reaktion meist vorzeitig zum Stillstand, verlief aber nach erfolgter Luft-Aktivierung¹²⁾ mit großer Geschwindigkeit bis zum Endpunkt weiter. Der Wasserstoff-Verbrauch des aktivierten Platinmohrs wurde jeweils in einem Leerversuch ermittelt und ist bei den nachfolgenden Zahlen bereits in Abzug gebracht worden.

Schrittweise Hydrierung und Colorimetrie: Die Arbeitsweise war die früher beschriebene¹³⁾. Das Methyl-bixin haben wir in viel Eisessig durch kurzes Erwärmen auf 70⁰ gelöst und die erkaltete, vollkommen klare Flüssigkeit hydriert.

a) 0.5086 g Sbst. in 343 ccm Eisessig, 1.25 g Platin.

ccm H ₂ (21 ⁰ , 745 korr. 724 mm)	111	145	241	279
Farbstärke (in Proz.)	53	43	4	0

b) 0.3245 g Sbst. in 343 ccm Eisessig, 0.8 g Pt.

ccm H ₂ (21 ⁰ , 748 korr. 727 mm)	76	135	179.5
Farbstärke	54.5	16	0

c) 0.5170 g Sbst. in 345 ccm Eisessig, 0.8 g Pt.

ccm H₂ (22⁰, 757 korr. 735 mm): 271; Farbstärke: 1.5.

In einigen weiteren Versuchen war die Abweichung vom erwarteten Verlauf noch etwas größer.

Bei der Hydrierung des Methyl-bixins trat völlige Farblosigkeit erst ganz am Schlusse der Gasaufnahme ein. In dieser Hinsicht verhält sich der Orlean-Farbstoff ganz wie γ -Crocetin¹⁴⁾ und nicht wie Carotin, Xanthophyll oder Capsanthin¹⁵⁾.

Quantitative Bestimmung des Bixins: Anhangsweise sei vermerkt, daß sich Bixin mit Hilfe der für Carotin und Xanthophyll gebräuch-

¹⁰⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **30**, 1 [1911].

¹¹⁾ Anm. 8, S. 749.

¹²⁾ R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz, B. **54**, 113 [1921].

¹³⁾ Anm. I.

¹⁴⁾ P. Karrer und H. Salomon, Helv. chim. Acta **11**, 513 [1928].

¹⁵⁾ A. **465**, 288 [1928].

lichen Bichromat-Standard¹⁶⁾ colorimetrisch bestimmen läßt. Die 0.2-proz. Kaliumbichromat-Lösung ist in Nuance und Farbintensität einer Bixin-Lösung gleichwertig, die in 11 Chloroform-Essigester (1:1) rund 10 mg Farbstoff enthält. (Die Ablesungen am Colorimeter sind auf 1–2% genau.) Zur Schätzung des Farbstoff-Gehaltes einer Droge werden einige Gramme derselben mit siedendem Chloroform erschöpft, die filtrierte Lösung mit 1 Vol. Essigester versetzt und das Lösungsmittel-Gemisch bis zur ungefähren Farbgleichheit mit der Vergleichs-Lösung zugefügt.

361. Erich Krause und Karl Weinberg: Höhermolekulare aromatische Zinnverbindungen.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 1. August 1929.)

Die Untersuchung der den meist längst bekannten Phenylverbindungen homologen aromatischen Metallverbindungen hat in den letzten Jahren öfters Überraschungen gebracht, indem diese in Bildungsweise und Eigenschaften Besonderheiten zeigten¹⁾. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einigen Stichproben von höhermolekularen aromatischen Zinnverbindungen. Entsprechend der schon bei der Darstellung von Xylyl-zinnverbindungen beobachteten schlechteren Ausbeute²⁾, entstanden auch hier die Tetraalkylverbindungen — z. T. wohl aus sterischen Gründen — meist nur in mäßigen Ausbeuten, oder es konnten als Reaktionsprodukte nur Arylzinnhalogenide isoliert werden.

Die nähere theoretische Auswertung unseres Versuchsmaterials wollen wir verschieben, bis wir dieses erweitert und die Natur der bei den Reaktionen entstehenden harzigen Nebenprodukte aufgeklärt haben.

Beschreibung der Versuche.

Tetra-*[p*-phenoxy-phenyl]-zinn, $(p\text{-C}_6\text{H}_5\text{.O.C}_6\text{H}_4)_4\text{Sn}$.

Als Ausgangsmaterial diente *p*-Brom-diphenyläther. Dieser wurde dargestellt durch Kondensation von 236 g *p*-Dibrom-benzol (aus Alkohol umkryst.), 120 g Phenol, 56 g Ätzkali (gepulvert) und 0.1 g Kupferbronze, wobei nach vorsichtigem Anheizen die Temperatur einen Tag lang auf 220° erhalten wurde. Aufarbeitung ähnlich wie bei Diphenyläther³⁾. Sdp. nach 2-maligem Destillieren 165.5° bei 16 mm. Das dickflüssige Öl, das den angenehmen Geruch der aromatischen Äther besitzt, erstarrt beim Abkühlen zu weißen Krystallen, die bei 18° schmelzen.

Zu den Bestimmungen wurde die Substanz 2-mal aus der eigenen Schmelze umkrystallisiert: $n_{\text{H}_\alpha} = 1.60221$, $n_{\text{H}_\beta} = 1.62578$, $n_{\text{H}_\gamma} = 1.64106$, $n_{\text{D}} = 1.60877$ bei 19.1°; $d_4^{18.5}$ (Vak.) = 1.4221, $d_4^{18.1}$ (Vak.) = 1.4225; Mol.-Refrakt. Ber. $\text{MR}_{\text{H}_\alpha} = 59.34$, $\text{MR}_{\text{D}} = 59.82$, $\text{MR}_{\text{H}_\beta} = 59.77$, $\text{MR}_{\text{H}_\gamma} = 61.86$; gef. $\text{MR}_{\text{H}_\alpha} = 60.06$, $\text{MR}_{\text{D}} = 60.59$, $\text{MR}_{\text{H}_\beta} = 61.95$, $\text{MR}_{\text{H}_\gamma} = 63.15$.

0.2694 g Sbst.: 0.2031 g AgBr (nach Carius).

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{OBr}$ (248.99). Ber. Br 32.10. Gef. Br 32.08.

¹⁶⁾ R. Willstätter und A. Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll, Berlin [1913], S. 106.

¹⁾ E. Krause und Mitarbeiter, B. 52, 2165 [1919], 53, 175 [1920], 54, 2060 [1921], 55, 888 [1922].

²⁾ E. Krause u. R. Becker, B. 53, 175 [1920].

³⁾ Ullmann, B. 38, 2211 [1905].