

3 Präparate verschiedener Darstellung: 3.840 mg Sbst.: 11.23 mg CO₂, 3.08 mg H₂O. — 3.823 mg Sbst.: 11.21 mg CO₂, 3.155 mg H₂O. — 3.713 mg Sbst.: 10.655 mg CO₂, 3.06 mg H₂O.

C₄₀H₅₆O₄. Ber. C 79.94.

H 9.40.

Gef. „ 79.76, 79.98, 79.50, „ 8.97, 9.23, 9.37.

15.17 mg Sbst.: 0.63 ccm Methan (95°); ber. für 1 akt. H aus C₄₀H₅₆O₄: 0.566 ccm Methan.

Adsorption: β -Carotinon wird aus einer Lösung in Benzin sowohl durch Aluminiumoxyd als auch durch Calciumcarbonat adsorbiert und läßt sich von beiden Adsorptionsmitteln durch alkohol-haltiges Benzin leicht eluieren. Im Chromatogramm-Rohr bildet sich beim Filtrieren der Benzin-Lösung durch CaCO₃ eine rote Zone, die sich langsam durch die Säule waschen läßt und in allen Schichten das gleiche Absorptionsspektrum zeigt. Beim Filtrieren der Benzin-Lösung durch Aluminiumoxyd dagegen entsteht eine rote Zone, die sich nicht durch Benzin auswaschen läßt.

β -Carotinon gibt mit Antimontrichlorid in Chloroform eine grünblaue Lösung, die eine Absorptionsbande bei 452 m μ zeigt.

Auf eine große Oberfläche verteilt, zeigt Carotinon im geschlossenen Gefäß keinen Jonon-Geruch.

β -Carotinon-dioxim: 30 mg Carotinon wurden, mit 30 mg freiem Hydroxylamin in Äthylalkohol gelöst, 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Stehen im Eisschrank scheiden sich glänzende Blättchen des Oxims ab, die im Aussehen dem β -Carotinon gleichen, jedoch in den entsprechenden Lösungsmitteln viel schwerer löslich sind als dieses. Aus Äthylalkohol umkrystallisiert, schmilzt die Substanz im Hochvakuum (Berl-Block) bei 198° (kor.).

6.221 mg Sbst.: 0.224 ccm N (18°, 762 mm). — 6.663 mg Sbst.: 0.244 ccm N (19°, 753 mm). — 3.877 mg Sbst.: 10.70 mg CO₂, 3.155 mg H₂O.

C₄₀H₅₆O₄N₂. Ber. C 76.13, H 9.37, N 4.44. Gef. C 75.96, H 9.20, N 4.24, 4.24.

Für das Gelingen der Präparate ist die Anwendung reiner Reagenzien (pro analysi, E. Merck) wesentlich. Auch das Wasser muß sehr gut (doppelt destilliert) sein, da sonst asche-haltige Präparate erhalten werden.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft danken wir aufrichtig für die Überlassung von Apparaten.

178. Richard Kuhn und Christoph Grundmann: Die ersten Oxydationsprodukte des Lycopins.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 15. April 1932.)

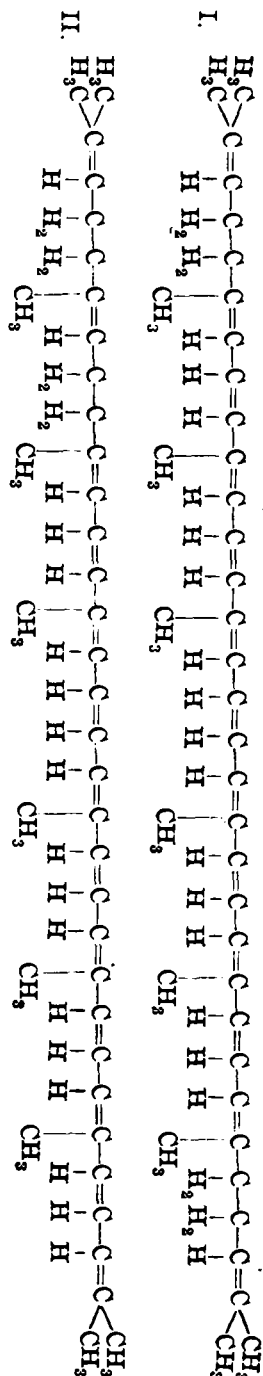
Vom Lycopin, C₄₀H₅₆, sind bisher nur kleine Bruchstücke isoliert worden, nämlich Essigsäure, Acetaldehyd und Aceton (1.6 Mole¹⁾). Durch gelinde Oxydation mit Chromsäure (3 O-Atome) gelingt es, mit unerwartet guter Ausbeute eine tiefrote, schön krystallisierende Mono-

¹⁾ P. Karrer u. W. E. Bachmann, *Helv. chim. Acta* **12**, 285 [1929]; P. Karrer, A. Helfenstein, H. Wehrli u. A. Wettstein, *Helv. chim. Acta* **13**, 1084 [1930], u. zw. S. 1098; P. Karrer, A. Helfenstein, B. Pieper u. A. Wettstein, *Helv. chim. Acta* **14**, 435 [1931].

carbonylverbindung, Schmp. 147°, zu erhalten, der wir den Namen Lycopinal geben. Das Carbonyl ist durch Darstellung des Oxims, Schmp. 198°, nachgewiesen und gehört offenbar einer Aldehydgruppe an. Die Unversehrtheit der meisten Doppelbindungen geht aus der Lage der Absorptionsbanden hervor, die sogar langwelliger sind als die des Lycopins. Nach den Elementaranalysen kommt dem Lycopinal die Formel $C_{32}H_{42}O$ zu. Es ist um 8 C-Atome ärmer als Lycopin. Die abgesprengte Kohlenstoffkette findet sich im Filtrat des Lycopinals in Form von Methyl-heptenon, $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, das die fehlenden 8 C-Atome besitzt. Als *p*-Nitrophenyl-hydrazon läßt es sich leicht identifizieren. Damit ist bewiesen, daß mindestens 1 Ende der Lycopin-Molekel die als Aceton nachgewiesene Isopropylidengruppe in Form eines Methyl-heptenon-Restes enthält. Die zweite Isopropylidengruppe ist im Lycopinal, das beim Ozonisieren 0.85 Mole Aceton liefert, noch unverändert.

Von den zahlreich möglichen Lycopin-Formeln, die sich mit den bisher erhaltenen Abbauprodukten vereinbaren lassen, sind am wahrscheinlichsten solche, die das von F. G. Fischer festgelegte Kohlenstoffskelett des Phytols zweimal enthalten. P. Karrer²⁾ hat unter diesem Gesichtspunkt die symmetrische Formel I vorgeschlagen. Die damit angenommenen Beziehungen zum β -Carotin sind aber noch nicht experimentell verwirklicht worden. Man bleibe mit der Analyse des Absorptionsspektrums und allen bisherigen Tatsachen auch im Einklang, wenn man bei gleichem Kohlenstoff-Skelett die Doppelbindungen unsymmetrisch nach II verteilt. Nach beiden Formeln ist das Lycopinal ein elffach ungesättigter Aldehyd. Formel I verlangt, daß die Aldehydgruppe mit 10 weiteren Doppelbindungen konjugiert ist, Formel II, daß die Aldehydgruppe nicht in Konjugation steht.

Der spektroskopische Vergleich des Lycopinals mit seinem Oxim spricht nun dafür, daß die Aldehydgruppe in Konjugation steht, wie es die Formel I von P. Karrer verlangt. Denn die Absorptionsbanden des Oxims sind viel kurzwelliger:



²⁾ P. Karrer, A. Helfenstein, H. Wehrli u. A. Wettstein, *Helv. chim. Acta* 13, 1084 [1930], u. zw. S. 1098; P. Karrer, A. Helfenstein, B. Pieper u. A. Wettstein, *Helv. chim. Acta* 14, 435 [1931].

Lösungsmittel	Lycopinal			Lycopinal-oxim		
Benzin (Sdp. 70—80°)	525.5	490.5	455.5	503.5	471	442 mμ
Schwefelkohlenstoff	569	528.5	493.5	543.5	504	470 mμ

Wäre die Carbonylgruppe mit den Doppelbindungen der Polyen-Kette nicht konjugiert, so sollte man wie beim β -Carotinon und seinem Dioxim³⁾ genaue spektroskopische Übereinstimmung erhalten. Die Farbaufhellung bei der Oxim-Bildung — die viel leichter verläuft als beim β -Carotinon — ist allerdings so groß, daß das Vorliegen eines normalen Oxims fraglich erscheint. Es wäre denkbar, daß, wie bei den von K. v. Auwers⁴⁾ untersuchten ungesättigten Ketonen, Isomerisierung zu einem Isoxazolin-Ring stattfindet, wodurch zwei farbgebende Doppelbindungen⁵⁾ verloren gingen.

Eine ähnliche Umlagerung, die zu einem 6-gliedrigen Heterocyclus führen könnte, läßt sich noch nicht mit Sicherheit für den Fall ausschließen, daß dem Lycopinal die der Lycopin-Formel II entsprechende Struktur zukommt. Diese und weitere Unsicherheiten werden erst durch Fortsetzung des Abbaues zu beseitigen sein.

In den Tomaten-Früchten und Konserven gewisser Ernten finden sich beträchtliche Mengen von Hentriakontan, die durch Krystallisationen vom Farbstoff schwer zu trennen sind und dann unter den Produkten des oxydativen Abbaues auftreten. Ein bequemes Mittel zur Befreiung des Lycopins von diesem Begleiter ist die Adsorption des Farbstoffes an Aluminiumoxyd, das den gesättigten Kohlenwasserstoff nicht aufnimmt, und Elution mit alkohol-haltigem Chloroform oder Benzol.

Beschreibung der Versuche.

Lycopinal.

Je 100 mg Lycopin werden in 70 ccm Benzol (Merck, D. A.-B. VI) gelöst und mit 100 ccm Eisessig, der über Kaliumpermanganat destilliert worden ist, verdünnt. Man gibt unter sehr energischem Rühren in der Kälte Tropfen für Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. Chromsäure-Lösung aus einer Bürette zu, bis die für 3 Atome Sauerstoff erforderliche Menge (11.2 ccm) erreicht ist. Die Reaktionsflüssigkeit wird mit 200 ccm Benzin (Sdp. 70—80°) und $\frac{1}{2}$ l doppelt destilliertem Wasser entmischt und die Benzin-Schicht mit reinem Wasser bis zur Entsäuerung gewaschen. Man schüttelt dann etwa 10-mal mit je 20 ccm 90-proz. Methanol aus, wodurch Nebenprodukte der Oxydation größtenteils entfernt werden. Die Benzin-Schicht wird zur vollständigen Entfernung des Alkohols wiederholt mit reinem Wasser gewaschen und durch ein Chromatogramm-Rohr⁶⁾ von 3 cm Durchmesser filtriert, das bis zu einer Höhe von 5 cm mit einer Mischung von 1 Tl. Fasertonerde Merck und 4 Tln. Aluminiumoxyd gefüllt ist. Das Lycopinal wird vollständig adsorbiert. Man wäscht mit Benzin (Sdp. 70—80°) nach und eluiert schließlich den Farbstoff mit Chloroform, das 10% absol. Alkohol enthält. Die Lösung wird auf dem stark siedenden Wasserbade möglichst rasch auf ein Volumen

³⁾ R. Kuhn u. H. Brockmann, B. **65**, 894 [1932].

⁴⁾ K. v. Auwers, B. **62**, 1320 [1929]; K. v. Auwers u. M. Seyfried, A. **484**, 178 [1930]; K. v. Auwers u. H. Brink, A. **493**, 218 [1932].

⁵⁾ Eine durch Addition, eine durch Unterbrechung der Konjugation.

⁶⁾ R. Kuhn u. H. Bröckmann, Ztschr. physiol. Chem. **206**, 50 [1932].

von etwa 1 ccm eingeengt, 10 ccm 96-proz. Alkohol hinzugefügt, aufgeköcht und zur Krystallisation für mehrere Stunden in den Eisschrank gestellt. Die Ausbeute beträgt bei sorgfältiger Innehaltung der gegebenen Vorschrift 25–30% d. Th. Zur Reinigung krystallisiert man mehrere Male aus wenig Benzol und 96-proz. Alkohol um. Die Verwendung reiner Reagenzien bei allen Operationen ist wichtig, da es sonst nicht gelingt, einwandfreie, insbesondere asche-freie, Präparate zu erhalten. Das Lycopinal stellt unter dem Mikroskop tief granatrote, glänzende Blättchen dar. Schmp. 147° (Berl, kor., im evakuierten Röhrchen).

3.105 mg Sbst.: 9.86 mg CO₂, 2.68 mg H₂O. — 2.830 mg Sbst.: 8.99 mg CO₂, 2.46 mg H₂O.

C₃₂H₄₂O (442.3). Ber. C 86.81, H 9.57. Gef. C 86.61, 86.64, H 9.65, 9.72.

23.23 mg Sbst.: 5.38 ccm n/20-Jod-Lösg. = 0.85 Mole Aceton.

Der Aldehyd ist leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer löslich in 96-proz. Alkohol, unlöslich in Wasser. Die Lösungen sowohl wie die krystallisierte Substanz unterliegen rasch der Autoxydation, wobei farblose, noch undefinierte Substanzen entstehen. Bei der Verteilung zwischen Benzin (Sdp. 70–80°) und 90-proz. Methanol geht der Farbstoff vollständig in die obere Schicht; aus Benzin- oder Schwefelkohlenstoff-Lösungen wird er an Fasertonerde und Aluminiumoxyd, aber nicht an Calciumcarbonat, adsorbiert.

Lycopinal-oxim: 30 mg Lycopinal werden in 10 ccm Benzol gelöst, mit 2 ccm einer alkohol. Lösung von freiem Hydroxylamin (ca. 60 mg enthaltend) versetzt und auf dem Wasserbade 1/4 Stde. erwärmt. Man verdünnt mit Benzin (Sdp. 70–80°) auf 1 l und entfernt das überschüssige Hydroxylamin durch öfteres Waschen mit Wasser. Die Benzin-Lösung gießt man durch ein mit Calciumcarbonat (reinst, gefällt, Merck) gefülltes Chromatogramm-Rohr, wobei das Oxim adsorbiert wird. Man wäscht mit Benzin nach, eluiert mit Chloroform-Alkohol (9:1), engt ein und krystallisiert aus 96-proz. Alkohol. Ausbeute: 10 mg. Das Lycopinal-oxim bildet hellrote, glänzende Blättchen, die im evakuierten Röhrchen bei 198° (Berl, kor.) schmelzen. Unter Luft-Zutritt erhitzt, zersetzt sich das Oxim zwischen 170° und 180°, ohne zu schmelzen.

3.769 mg Sbst.: 11.575 mg CO₂, 3.17 mg H₂O. — 3.749 mg Sbst.: 11.52 mg CO₂, 3.14 mg H₂O. — 7.915 mg Sbst.: 0.208 ccm N (17°, 761 mm). — 7.629 mg Sbst.: 0.205 ccm N (20°, 753 mm).

C₃₂H₄₃NO (457.3). Ber. C 83.96, H 9.48, N 3.06.

Gef. „ 83.75, 83.74, „ 9.40, 9.37, „ 3.09, 3.10.

Die Substanz ist in Chloroform und Benzol mäßig löslich, in allen übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Aus einer Lösung in Benzin wird das Oxim an Calciumcarbonat, an Aluminiumoxyd und Fasertonerde leicht adsorbiert. Bei der Verteilung zwischen Benzin und 90-proz. Methanol geht der Farbstoff vollständig in die untere Schicht.

Methyl-heptenon: Die bei der Lycopinal-Darstellung anfallenden Filtrate aus den Chromatogrammen wurden gesammelt und fraktioniert destilliert. Die letzten 50 ccm und das Wasserdampf-Destillat des Rückstandes wurden zusammen mit einer Lösung von *p*-Nitrophenyl-hydrazin und Natriumacetat in 50-proz. Essigsäure 1/2 Stde. geschüttelt, die Benzin-Schicht abgetrennt, eingedampft und der Rückstand aus wenig Essigester

und Petroläther umkrystallisiert. Ausbeute: 50 mg aus 600 mg Lycopin. Nach 2-maligem Umkrystallisieren zeigte das *p*-Nitrophenyl-hydrazon den in der Literatur⁷⁾ angegebenen Schmp. 103.5–104° (Berl, korrr.). Der Misch-Schmp. mit einem aus Methyl-heptenon dargestellten Präparat ergab keine Depression.

3.878 mg Subst.: 0.537 ccm N (18°, 753 mm).

$C_{14}H_{18}N_2O_2$. Ber. N 16.09. Gef. N 16.09.

Hentriakontan: Der nicht wasserdampf-flüchtige Rückstand der Benzin-Filtrate von der Lycopinal-Darstellung wurde mit heißem Alkohol aufgenommen und mehrmals aus diesem Lösungsmittel nach Entfärbung mit Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute: 15 mg aus 1 g Lycopin. Schmp. 66° (Berl, korrr.); Misch-Schmp. mit einem Präparat aus Tagetes⁸⁾ 66°.

3.802 mg Subst.: 11.84 mg CO_2 , 5.02 mg H_2O .

$C_{31}H_{44}$. Ber. C 85.22, H 14.78. Gef. C 84.93, H 14.77.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft danken wir aufrichtig für die Überlassung von Apparaten.

179. Roland Scholl und Kurt Meyer: *Synthese des anti-diperi-Dibenz-coronens und dessen Abbau zum Coronen (Hexabenzobenzol). (Mitbearbeitet von Horst v. Hoeßle und Solon Brissim dji).*

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 6. April 1932.)

Die Lösung des Problems der Darstellung des Hexabenzobenzols (III) oder, wie wir es nennen wollen, Coronens (von corona = Kranz, weil die äußeren Benzolringe einen Kranz bilden) — eines Problems, mit dem sich der eine von uns schon vor 20 Jahren, allerdings erfolglos, beschäftigt hat — ist ein Erfolg der Entdeckung der Tautomerie der Anthrachinon- α -carbonsäure-chloride¹⁾. Diese war Voraussetzung für die Synthese des *anti-diperi*-Dibenz-coronens (II). Das Dibenz-coronen haben wir abgebaut zum Coronen.

Synthese und Abbau des Dibenz-coronens.

Aus Anthrachinon-1,5-dicarbonsäure-chlorid und *m*-Xylol bei Gegenwart von $AlCl_3$ oder $FeCl_3$ entstehen nebeneinander die Isomeren 1,5-Di-*m*-xyloyl-anthrachinon und 9,10-Di-*m*-xylyl-9,10-dioxy-dihydro-anthracen-1,5-dicarbonsäure-dilacton (I), letzteres mit $AlCl_3$ und Nitrobenzol als Lösungsmittel bei 0–20° in weitaus überwiegender Menge (19:1)²⁾.

Die aus dem Dilacton I durch Verseifung entstehende Dioxy-dicarbonsäure²⁾ wird in siedender alkalischer Lösung durch Permanganat quantitativ zur Dioxy-hexacarbonsäure IV oxydiert. Diese

⁷⁾ C. Neuberg u. A. Lewite, *Biochem. Ztschr.* **91**, 266 [1918].

⁸⁾ R. Kuhn, A. Winterstein u. E. Lederer, *Ztschr. physiol. Chem.* **197**, 152 [1931].

¹⁾ A. **498**, 56, **494**, 201 [1932].

²⁾ A. **494**, 201 [1932].