

Das Salz läßt sich auch aus Thalliumnitrat und Stickoxyd-Kaliumsulfid gewinnen, enthält dann aber leicht etwas Kalium, das mitgerissen wird. Es ist nicht sehr beständig, sondern färbt sich im Exsiccator innerhalb einiger Wochen braun. Bei der Hitze-Zersetzung in trockenem Zustand wird, wie durch den Permanganat-Verbrauch des abgespaltenen Gases bestimmt wurde, etwa $\frac{1}{3}$ des Stickstoffs als Stickoxyd abgespalten.

Stickoxyd-Bariumsulfid, $\text{BaSO}_3, 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$: Hantzsch (l. c.) hat durch Umsetzung von Stickoxyd-Kaliumsulfid mit der berechneten Menge Bariumchlorid das Doppelsalz $\text{K}_2\text{Ba}(\text{SO}_3, 2\text{NO})_2$ als flockigen Niederschlag erhalten, der durch überschüssiges Bariumsalz wieder gelöst wird, ohne daß auffallende Zersetzungs-Erscheinungen eintreten. Das einfache Stickoxyd-Bariumsulfid läßt sich durch doppelte Umsetzung möglichst konzentrierter Lösungen von Stickoxyd-Natriumsulfid mit überschüssigem Bariumchlorid gewinnen; bei Eis-Kühlung, langsam auch bei Zimmer-Temperatur, fällt es als farbloser, krystallinischer Niederschlag aus.

0.1745 g Sbst. (luft-trocken), mit überschüss. H_2SO_4 gefällt: 0.1308 g BaSO_4 . — 0.2613 g Sbst., mit überschüss. BaCl_2 gefällt: 0.1965 g BaSO_4 .

$\text{BaSO}_3, 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ba 43.8, SO_3 25.5. Gef. Ba 44.1, SO_3 25.8.

Die beiden Wasser-Moleküle sind recht fest gebunden und lassen sich im Vakuum-Exsiccator nur unter gleichzeitiger Zersetzung des Salzes (zu Sulfat und N_2O) entfernen.

[Hexammin-kobalt]-chlorid-[Stickoxyd-Sulfid], $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}(\text{SO}_3, 2\text{NO}) + \text{H}_2\text{O}$: Diese Verbindung fällt bei der Umsetzung von Luteo-kobaltchlorid mit Stickoxyd-Kaliumsulfid als ziemlich schwer lösliches, in langen, gelben Nadeln krystallisierendes Salz aus.

0.2286 g Sbst. (luft-trocken): 0.0991 g CoSO_4 . — 0.2636 g Sbst.: 0.0759 g NH_3 . — 0.1943 g Sbst.: 0.1288 g BaSO_4 . — 0.1338 g Sbst.: 0.0557 g AgCl .

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}(\text{SO}_3, 2\text{NO}) + \text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 16.6, NH_3 28.8, SO_3 22.6, Cl 10.0.
Gef. „ 16.5, „ 28.8, „ 22.7, „ 10.3.

Der Ersatz des dritten Cl-Atoms durch einen (halben) Stickoxyd-Sulfid-Rest gelang trotz Anwendung eines großen Überschusses an Stickoxyd-Kaliumsulfid bisher nicht.

353. Richard Kuhn und Alfred Winterstein: Ketten-Verkürzung und Cyclisierung beim thermischen Abbau natürlicher Polyen-Farbstoffe.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg. Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 19. Oktober 1933.)

Unter den thermischen Abbauprodukten des stabilen (*trans*)-Crocin-dimethylesters haben wir neben Toluol und *m*-Xylol eine schön krystallisierende, im Hochvakuum unzersetzt flüchtige, gelbe Verbindung vom Schmp. 135^0 aufgefunden¹⁾. Die Ausbeute ist bemerkenswert konstant und beträgt 10–12 % des Ausgangs-Materials. Elementaranalysen neu dargestellter Präparate, die nicht nur durch Krystallisation, sondern auch chromatographisch²⁾ gereinigt waren, machen die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$ wahrscheinlich, die um CH_2 ärmer ist, als die vorläufig mitgeteilte¹⁾.

¹⁾ B. 65, 1873 [1932], u. zw. S. 1876.

²⁾ Methodik: A. Winterstein, Handb. d. Pflanzen-Analyse von G. Klein, IV, 1403 [Springer, Berlin 1933].

Durch Jodwasserstoffsäure werden 2 Methylgruppen abgespalten, desgleichen durch alkohol. Kalilauge. Dabei wird eine gelbe Dicarbonsäure erhalten, die sich durch Diazo-methan in den ursprünglichen Dimethylester vom Schmp. 135° zurückverwandeln läßt. Die Dicarbonsäure zeigt in Übereinstimmung mit den Elementaranalysen ($C_{13}H_{16}O_4$) das Äquiv.-Gew. 117—118 (ber. 118)³⁾. Bei der katalytischen Hydrierung werden 4.0 Mole Wasserstoff aufgenommen. Die Zusammensetzung der Perhydro-dicarbonsäure ($C_{13}H_{24}O_4$) beweist, daß eine aliphatische Verbindung vorliegt. Bei der Oxydation mit Chromsäure nach R. Kuhn und F. L'Orsa⁴⁾ werden nahezu 3 Mole Essigsäure erhalten.

Damit ist die Funktion der 13 Kohlenstoffatome festgelegt: 2 C-Atome gehören den Carboxylgruppen an, 8 C-Atome den 4 Doppelbindungen, 3 C-Atome liegen als Methylgruppen vor. In einer Verbindung dieser Art müssen alle Doppelbindungen untereinander und mit den Carboxylen konjugiert sein. Das Absorptionsspektrum (Fig. 1) steht damit in voller Übereinstimmung. Es liegt somit eine Trimethyl-octatetraen-dicarbonsäure vor, für welche die Stellung der seitenständigen Methylgruppen zunächst unbewiesen ist.

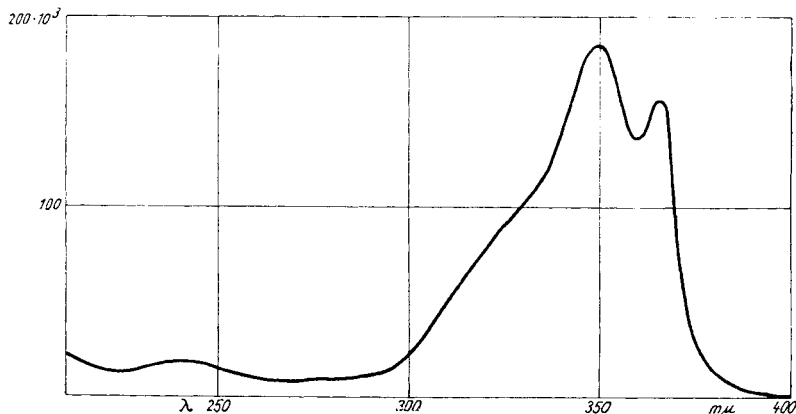


Fig. 1: Trimethyl-octatetraen-dicarbonsäure-dimethylester in Hexan.

Die neue Säure erscheint als niederes Homologes des Bixins und Crocetins. Es liegt die Vermutung nahe, daß sie ebenfalls ein Naturprodukt ist, das in dem als Ausgangs-Material verwendeten Crocetin-dimethylester, etwa in Form von Mischkrystallen, bereits enthalten war. Wenn nämlich, wie wir gezeigt haben¹⁾, Crocetin-dimethylester im Hochvakuum teilweise unzersetzt flüchtig ist, so wird man dies von einem niederen Polyen-Homologen in erhöhtem Maße erwarten dürfen. Dazu kommt, daß die für die Crocetin-Präparate gefundenen C-Werte längere Zeit von verschiedenen Forschern zu tief gefunden wurden. Die Reindarstellung und Festlegung der richtigen Zusammensetzung $C_{20}H_{24}O_4$, wodurch für das Crocetin die Konstitution einer Tetramethyl-tetradecaheptaen-dicarbonsäure bewiesen wurde, gelangen erst vor kurzem⁵⁾.

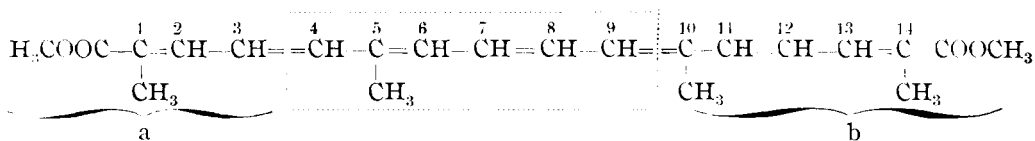
³⁾ Für die um CH_2 -reichere Formel berechnet sich 124.1.

⁴⁾ Mikro-methode: R. Kuhn u. H. Roth, B. **66**, 1274 [1933].

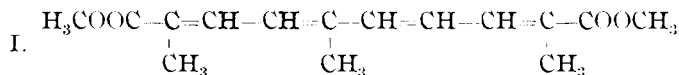
⁵⁾ R. Kuhn u. F. L'Orsa, B. **64**, 1732 [1931].

Wie wir im Versuchs-Teil sehr eingehend begründen, ist jedoch die Vermutung, daß eine neue natürliche Carotinoid-carbonsäure vorliegt, unzutreffend. Analysen-reiner Crocetin-dimethylester, der sich auch chromatographisch als vollkommen einheitlich erweist, gibt bei der thermischen Zersetzung dieselben Ausbeuten (12%) an Tetraen-dicarbon säure-ester, wie weniger sorgfältig gereinigte Präparate. Die chromatographische Zerlegung künstlicher Gemische bietet keine Schwierigkeit. Daraus folgt, daß ein thermisches Abbauprodukt vorliegt und eine höchst merkwürdige Ketten-Verkürzung stattfindet, bei der die beiden endständigen Carbomethoxygruppen des Crocetin-dimethylesters erhalten bleiben. Es wird also beim thermischen Abbau ein Stück der Kohlenstoffkette herausgeschlagen, und es vereinigen sich zwei der übrigbleibenden endständigen Reste.

Vergleicht man die Formel des Crocetin-dimethylesters $C_{22}H_{28}O_4$ mit derjenigen des Abbauproduktes $C_{15}H_{20}O_4$, so ergibt sich für das herausgeschlagene Stück der Kohlenstoffkette C_7H_8 . Dies ist die Formel des Toluols, das bei der thermischen Zersetzung in bedeutender Menge tatsächlich auftritt. Demgemäß sind wir geneigt, die Ketten-Verkürzung nach folgendem Schema zu erklären:



und dem erhaltenen Abbauprodukt die Formel eines 1.4.8-Trimethyloctatetraen-1.8-dicarbon säure-dimethylesters (I) zuzuschreiben, die der Vereinigung der Reste a und b entspricht.



Da die 4 Methylgruppen im Crocetin symmetrisch verteilt sind⁶⁾, ist es für das Endergebnis ohne Bedeutung, welche der beiden mittelständigen Methylgruppen als Toluol abgespalten wird, und welche benachbarten Methin-gruppen sich daran beteiligen⁷⁾. Man könnte erwarten, daß in untergeordnetem Maße noch andere ungesättigte Dicarbon säuren entstehen, z. B. eine 1.6-Dimethyl-hexatrien-1.6-dicarbon säure (a-a), eine 1.5.6.10-Tetramethyl-decapentaen-1.10-dicarbon säure (b-b) usw. Wir haben jedoch weder chromatographisch, noch durch licht-elektrische Photometrie der in Betracht kommenden Fraktionen Anhaltspunkte für die Bildung solcher Verbindungen erhalten.

Die festgestellte Ketten-Verkürzung, die ein neuartiges Verhalten der höheren Polyene aufdeckt, wird vielleicht dem Verständnis etwas näher gebracht, wenn man an die thermische Bildung von Stilben aus Benzalazin denkt.

⁶⁾ P. Karrer, P. Benz, R. Morf, H. Raudnitz, M. Stoll u. T. Takahashi, *Helv. chim. Acta* **15**, 1218 (1932).

⁷⁾ Die Möglichkeit der Toluol-Bildung ist 6-fach gegeben, nämlich aus den C-Atomen 2-7, 3-8, 4-9 und 6-11, 7-12, 8-13. Diese Art der Spaltung scheint somit statistisch bevorzugt.

In geringer Menge bildet sich thermisch aus Crocetin-dimethylester eine farblose Substanz, die im Molekulargewicht und in der elementaren Zusammensetzung mit dem Ausgangsmaterial übereinstimmt. Die durch Verseifen erhaltene Dicarbonsäure krystallisiert in weißen, zu Büscheln vereinigten Nadeln und schmilzt bei 263–264° (korr., Berl). Sie ist mit Crocetin isomer, nimmt aber bei der katalytischen Hydrierung an Stelle von 7 nur 4 Mole Wasserstoff auf. Die neue Dicarbonsäure enthält danach 3 Kohlenstoffringe und soll als Tricyclo-crocetin bezeichnet werden. Für den Verlauf der Cyclisierung ergibt sich aus dem Absorptionsspektrum, das erst bei 230 μ eine Absorptionsbande (Höhe: $\alpha = 62 \times 10^{-3}$) zeigt, daß nicht mehr als 2 konjugierte Doppelbindungen⁸⁾ übrig geblieben sind.

Die Bildung des Tricyclo-crocetins ist im Hinblick auf etwaige Beziehungen der Carotin-Farbstoffe zu mehrkernigen hydro-aromatischen Naturprodukten bemerkenswert.

Die thermischen Veränderungen der natürlichen Polyen-Farbstoffe, die wir bisher beobachtet haben, sind mannigfaltig und spielen sich meist gleichzeitig auf folgende Arten ab:

1. Cyclisierung ohne Abbau (Tricyclo-crocetin).
2. Bildung einkerniger, aromatischer Kohlenwasserstoffe (Toluol, *m*-Xylol).
3. Bildung einkerniger, aromatischer Carbonsäuren (*m*-Toluylsäure aus den Enden der Kette bei Carotinoid-carbonsäuren; Bixin, Azafrin).
4. Bildung zweikerniger, aromatischer Kohlenwasserstoffe (2,6-Dimethyl-naphthalin aus entsprechend größeren Bruchstücken der Kette unter gleichzeitiger Dehydrierung⁹⁾).
5. Vereinigung endständiger Gruppen, die nach Schema 2 auftreten (Ketten-Verkürzung).

Von den Destillationsprodukten des Crocetin-dimethylesters sind etwa 25% der angewandten Substanz identifiziert worden: 12% Trimethyl-octatetraen-dicarbonsäure, 1% Tricyclo-crocetin, 10% Toluol + *m*-Xylol und 2% unersetztter Crocetin-dimethylester.

Beschreibung der Versuche.

Der zur thermischen Zerstörung angewandte stabile (*trans*-)Crocetin-dimethylester war aus Pyridin unkrystallisiert. Während der Farbstoff auch nach mehrmaligem Umlösen aus Chloroform-Methanol zu tiefe Kohlenstoff-Werte lieferte (C 72.03, H 8.07), führte die Krystallisation aus Pyridin sofort zu analysen-reinen Präparaten vom Schmp. 221–222° (korr., Berl).

4.130 mg Sbst. (im Vakuum bei 117° getrockn.): 11.22 mg CO₂, 3.08 mg H₂O. — 3.997 mg Sbst.: 10.88 mg CO₂, 2.97 mg H₂O. — 3.883 mg Sbst.: 10.575 mg CO₂, 2.71 mg H₂O. — 3.734 mg Sbst.: 10.19 mg CO₂, 2.70 mg H₂O.

C₂₂H₂₈O₄. Ber. C 74.12,

H 7.92.

Gef. „ 74.10, 74.24, 74.27, 74.42, „ 8.35, 8.31, 7.81, 8.09.

Prüfung des Ausgangs-Materials auf Trimethyl-octatetraen-dicarbonsäure: a) 7 g roher, fein pulverisierter Crocetin-dimethyl-

⁸⁾ bzw. 1 Doppelbindung in Konjugation zu Carboxyl.

⁹⁾ Zur Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe aus Dien-carbonsäuren, wobei ebenfalls Dehydrierung stattfindet, vergl. R. Kuhn u. A. Deutsch, B. 65, 43 [1932].

ester wurden 15 Min. mit 500 ccm Methanol ausgekocht. Beim Erkalten und Einengen krystallisierte aus der schwach rot gefärbten Lösung eine kleine Menge Crocetin-dimethylester vom Schmp. 215° aus. Nach völligem Verdampfen des Alkohols verblieb ein kleiner Rückstand, der in Alkohol sehr schwer löslich war und danach kein Octatetraen-dicarbonsäure-dimethylester sein konnte. — b) 100 mg reinster Crocetin-dimethylester wurden in einem Destillationsrohr im Hochvakuum (0.005 mm) auf 160–170° erhitzt. Unter diesen Bedingungen würde Octatetraen-dicarbonsäure-dimethylester unzersetzt übergehen. Nach 4 Stdn. hatte sich nur ein geringer, gelblicher Beschlag im vorderen Teil des Rohres gebildet. Dieser war schwer löslich in Alkohol und dürfte aus Crocetin-dimethylester bestanden haben. Bei längerem Erhitzen und bei höherer Temperatur sublimiert Crocetin-dimethylester reichlich. — c) 1 g feinst pulverisierter Crocetin-dimethylester wurde in 10 l heißem Benzin (Sdp. 70–80°) unter Zusatz von etwas Benzol gelöst. Die Lösung wurde durch ein mit aktiviertem Aluminiumoxyd beschicktes Adsorptionsrohr von 4 cm Durchmesser und 15 cm Höhe filtriert. Es bildete sich im obersten Teil des Chromatogramms eine schmale Zone, die beim Nachwaschen mit sehr viel Benzin-Benzol (9:1) langsam tiefer wanderte. Dabei lief nur eine geringe, hellgelbe Zone vor. Diese wurde mit Benzin-Methanol eluiert und unter gleichen Bedingungen nochmals der beschriebenen chromatographischen Analyse unterworfen. Dabei trat eine scharfe, 1 mm breite Zone auf, aus der 5 mg krystallisierter Crocetin-dimethylester vom Schmp. 221–222° gewonnen wurden. Künstliche Gemische von Crocetin-dimethylester und Octatetraen-dicarbonsäure-dimethylester lassen sich, wie aus der Darstellungs-Vorschrift für den letzteren hervorgeht, chromatographisch glatt zerlegen. — d) Daß die Octatetraen-dicarbonsäure nicht im Safran vorgebildet sein kann, geht auch aus der von R. Kuhn und A. Winterstein¹⁰⁾ beschriebenen Darstellung von *cis*-Crocetin-dimethylester hervor. Der Octatetraen-dicarbonsäure-dimethylester hätte sich, den Löslichkeits-Verhältnissen nach, in einer Menge von über 1.5 g neben *cis*-Crocetin-dimethylester finden müssen.

Thermische Zersetzung von Crocetin-dimethylester.

Je 5 g Crocetin-dimethylester wurden in der früher beschriebenen Apparatur¹⁾ im Luftbade im Verlauf von 20 Min. auf 200° erhitzt. Noch bevor alles geschmolzen war, begann ein rot gefärbtes Öl überzudestillieren. Die Temperatur wurde im Verlauf von 30 Min. auf 210° gesteigert, wobei etwa $\frac{3}{4}$ der Substanz überdestillierten. Bei weiterem Erhitzen — innerhalb 15 Min. auf 225° — ging noch eine kleine Menge dunkler gefärbten Öles über, welches, ebenso wie der Vorlauf, beim Erkalten zu einer glasigen, roten Masse erstarrte.

Der Inhalt der Vorlage wurde mit Chloroform herausgelöst, das Chloroform verdampft und der Rückstand mit warmem Äther behandelt. Beim Erkalten schieden sich 100 mg Crocetin-dimethylester ab; bei raschem Destillieren gehen bis zu 5% Crocetin-dimethylester unzersetzt über. Nach dem Abtrennen des Crocetin-dimethylesters wurde die ätherische Lösung auf ein kleines Volumen eingeeengt, beim Stehen im Eisschrank schieden sich 0.4 g Octatetraen-dicarbonsäure-dimethylester ab, die durch Crocetin-

¹⁰⁾ B. 65, 1873 [1932.]

dimethylester stark rot gefärbt waren. Die ätherische Lösung wurde im Vakuum über Chlorcalcium zur Trockne gebracht und mit Benzin (Sdp. 70–80°) ausgekocht, wobei eine kleine Menge braunen Harzes ungelöst zurückblieb.

Es wurden die Benzin-Lösungen von 2 Destillations-Ansätzen vereinigt, durch ein 5 cm weites, 15 cm hohes, mit aktiviertem Aluminiumoxyd beschicktes Adsorptionsrohr filtriert und mit Petroläther und Benzin als Entwicklungs-Flüssigkeiten zum Chromatogramm entwickelt. Die oberste, breite, stark rot gefärbte Zone enthielt neben Crocetin-dimethylester und Octatetraen-dicarbonensäure-dimethylester rote Harze, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten. Die mittlere Zone enthielt viel Octatetraen-dicarbonensäure-dimethylester, die unterste, schwach gelb gefärbte Zone enthielt neben wenig Tetraensäure-ester den Ester des Tricyclo-crocetins, sowie den angenehm riechenden Ester einer Säure, die nicht gefaßt werden konnte. Im Filtrat fand sich 2,6-Dimethylnaphthalin, das nach dem Verdampfen des Lösungsmittels in langen, feinen Nadeln auskrystallisierte. Die oberste Zone wurde mit Benzin-Methanol eluiert und erneut der chromatographischen Trennung unterworfen, wobei eine kleine Fraktion Crocetin-dimethylester, sowie etwas roher Tetraensäure-ester erhalten wurde. Letzterer wurde mit dem Benzin-Methanol-Eluat der mittleren Zone vereinigt und ebenfalls chromatographiert. Dabei wurden 250 mg ziemlich reiner Octatetraen-dicarbonensäure-dimethylester erhalten. Die unterste Zone wurde mit Petroläther-Methanol eluiert und nach dem Entfernen des Alkohols durch ein mit pulverisiertem, aktiviertem Aluminiumoxyd¹¹⁾ beschicktes Rohr von 20 cm Höhe und 6 cm Durchmesser filtriert. Durch Nachwaschen mit viel Petroläther wurde zum Chromatogramm entwickelt. In der obersten Zone fand sich, neben nicht krystallisierenden Harzen, etwas Octatetraensäure-dimethylester, in der untersten Zone war der Ester der cyclisierten Säure enthalten. Die zwei Mittelfractionen wurden vereinigt, mit Petroläther-Methanol eluiert, wobei noch etwas Ester des Tricyclo-crocetins, sowie etwas Tetraensäure-ester abgetrennt werden konnte.

Die einzelnen Fraktionen wurden mit Äther eluiert, der Äther verdampft und die öligen, schwach gelb gefärbten Rückstände durch Kochen mit 10-proz. alkohol. Kalilauge verseift. Aus der tief rot gefärbten alkalischen Lösung fällt auf Zusatz von Wasser nur eine kleine Menge eines neutralen Bestandteiles aus; in diesen Fraktionen lagen also hauptsächlich Ester vor. Durch Ansäuern mit Essigsäure wurden die Säuren ausgefällt und die Fällungen mit 95-proz. Methanol behandelt, wobei das Tricyclo-crocetin, sowie die Harze in Lösung gingen, während der größte Teil der Octatetraen-dicarbonensäure ungelöst zurückblieb. Diese alkohol. Lösungen dienten zur Darstellung der cyclisierten Säure. Insgesamt wurden aus 20 g Crocetin 2,4 g rohe Octatetraensäure als solche und als Dimethylester, sowie etwa 200 mg rohe cyclisierte Säure erhalten.

Trimethyl-octatetraen-dicarbonensäure.

Zur Reindarstellung des Trimethyl-octatetraen-dicarbonensäure-dimethylesters wurde 1 g des durch Crocetin-dimethylester rot gefärbten Rohproduktes

¹¹⁾ Aluminiumoxyd zur Adsorption, standardisiert nach H. Brockmann.

in 400 ccm siedendem Benzin (Sdp. 70–80⁰) gelöst, rasch abgekühlt und die orange gefärbte Lösung durch ein 6 cm weites, 18 cm hohes, mit Aluminiumoxyd¹²⁾ beschicktes Rohr filtriert. Durch Nachwaschen mit mehreren Litern Benzin wurde zum Chromatogramm entwickelt. In der oberen, rot gefärbten Zone fand sich Crocetin-dimethylester, vermengt mit etwas Octatetraen-dicarbon säure-dimethylester, in der unteren, orangegelb gefärbten Zone war der Octatetraen-dicarbon säure-dimethylester, verunreinigt durch etwas Crocetin-dimethylester, enthalten. Die untere Zone wurde mit Äther eluiert, wobei eine citronengelbe Lösung erhalten wurde. Nach dem Verdampfen des Äthers und Trocknen über Chlorcalcium im Vakuum wurde der Rückstand in siedendem Benzin gelöst und nochmals wie oben angegeben der chromatographischen Trennung unterworfen. Die oberste Zone des Chromatogramms bestand zur Hauptsache aus Crocetin-dimethylester, die mittlere, orangegelb gefärbte Zone enthielt neben viel Tetraensäure-ester noch etwas Crocetin-dimethylester, die unterste, citronengelb gefärbte Zone enthielt die Hauptmenge des Trimethyl-octatetraen-dicarbon säure-dimethylesters, der noch durch spektroskopisch nachweisbare Spuren von Crocetin-dimethylester verunreinigt war. Zur Entfernung der letzteren wurde noch 2-mal in einem kleineren Adsorptionsrohr chromatographisch getrennt. Der Reinigungs-Prozeß läßt sich sowohl spektroskopisch als auch auf Grund der Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure verfolgen: Präparate, die noch merkliche Mengen Crocetin enthalten, geben eine schwach grüne Farbreaktion, entsprechend der Mischfarbe von Crocetin (blau) mit Tetraensäure (gelb).

Durch Elution mit Äther, Versetzen des Äthers mit Methanol und Verdampfen des Äthers wurde der reine Trimethyl-octatetraen-dicarbon säure-dimethylester gewonnen. Er ist in siedendem Methanol und Äther leicht, in kaltem Benzin schwer, in siedendem Benzin beträchtlich löslich. Aus Methanol krystallisiert er in gelben, dicken, gerade oder schief abgeschnittenen Prismen vom Schmp. 135⁰ (korr., Berl).

Zur Analyse gelangten anfänglich Präparate, die durch Destillation des Esters im Hochvakuum (Sdp. 170–190⁰) und mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methanol gereinigt worden waren. Nach Ausarbeitung der chromatographischen Trennungs-Methode wurden Präparate verwandt, die 1–3-mal adsorbiert und 2–4-mal aus Methanol umkrystallisiert worden waren. Trotz scheinbar sorgfältiger Reinigung, die in allen Fällen zu Präparaten vom Schmp. 135⁰ führte, gelang es anfänglich nicht, konstante Analysen-Zahlen zu erhalten. Die Werte schwankten für Kohlenstoff zwischen 68.18 % und 69.12 %, für Wasserstoff zwischen 7.31 % und 8.05 %. Erst nach 4-maliger Adsorption und 3-maligem Umkrystallisieren aus Methanol wurden konstante Werte erhalten, die auf den Trimethyl-octatetraen-dicarbon säure-dimethylester passen.

4.263 mg Sbst.: 10.685 mg CO₂, 2.945 mg H₂O. — 4.240 mg Sbst.: 10.62 mg CO₂, 2.975 mg H₂O. — 4.017 mg Sbst.: 10.035 mg CO₂, 2.65 mg H₂O. — 4.070 mg Sbst.: 10.20 mg CO₂, 2.66 mg H₂O. — 4.125 mg Sbst.: 10.315 mg CO₂, 2.775 mg H₂O. — 4.044 mg Sbst.: 10.140 mg CO₂, 2.70 mg H₂O. — 3.856 mg Sbst.: 6.80 mg AgJ. — 3.454 mg Sbst.:

¹²⁾ Aluminium oxydatum anhydricum puriss. E. Merck. Aktiviertes Aluminiumoxyd, sowie verschiedene andere Adsorptionsmittel erwiesen sich für diese Trennung als ungeeignet.

6.015 mg AgJ. — 4.002 mg Sbst.: 6.955 mg AgJ. — 3.366 mg Sbst.: 6.20 mg AgJ. — 4.256 mg Sbst.: 7.44 mg AgJ. — 3.987 mg Sbst.: 7.18 mg AgJ. — 3.761 mg Sbst.: 6.86 mg AgJ.

$C_{15}H_{20}O_4$. Ber. C 68.13, H 7.64, OCH_3 23.48.

Gef. C 68.35, 68.13, 68.18, 68.35, 68.17, 68.38, H 7.73, 7.84, 7.38, 7.31, 7.53, 7.47.

OCH_3 23.29, 23.01, 22.96, 24.34, 23.10, 23.80, 24.09.

Im Mittel von 21 Analysen 12 verschiedener Präparate wurde für C 68.43, für H 7.74% gefunden; das Mittel der 7 Methoxyl-Bestimmungen beträgt 23.51%.

Zur Darstellung der freien Säure wurde sorgfältig gereinigter Ester in wenig heißem Methanol gelöst, mit 10-proz. alkohol. Kalilauge und so viel Wasser versetzt, daß eine 90-proz. alkohol. Lösung resultierte, und 15 Min. zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten schied sich das Natriumsalz der Dicarbonsäure in feinen, fast farblosen Nadelchen ab, die abgenutscht und mit 95-proz. Methanol gewaschen wurden. Das Natriumsalz wurde durch Behandeln mit Eisessig zersetzt, die Säure zur Krystallisation in wenig heißem Pyridin gelöst und mit siedendem Eisessig versetzt. Nach einigem Stehen krystallisierte die Trimethyl-octatetraen-dicarbonsäure in rein gelben, wetzstein-förmigen Krystallen vom Schmp. 296° (korr., Berl) aus.

Zur Analyse wurde aus Amylalkohol umkrystallisiert und im Hochvakuum bei 100° getrocknet. — 3.963 mg Sbst.: 9.615 mg CO_2 , 2.450 mg H_2O . — 4.112 mg Sbst.: 9.99 mg CO_2 , 2.54 mg H_2O . — 5.480, 5.886, 6.063 mg Sbst. verbraucht. 4.60, 5.02, 5.15 ccm n_{100}^{20} -NaOH.

$C_{13}H_{16}O_4$ (236.13). Ber. C 66.06, H 6.93, Äquiv.-Gew. 118.07.

Gef. „ 66.16, 66.14, „ 6.93, 6.86, „ „ 118, 118, 117.

Chromsäure-Oxydation des Trimethyl-octatetraen-dicarbonsäure-dimethylesters:

10.503 mg Sbst.: 10.67 ccm n_{100}^{20} -NaOH. — 9.355 mg Sbst.: 10.10 ccm n_{100}^{20} -NaOH. — 86.0 mg Sbst.: 9.3 ccm n_{10}^{20} -NaOH. — 70.31 mg Sbst.: 6.9 ccm n_{10}^{20} -NaOH.

Gef. 2.68, 2.82, 2.85, 2.60 Mole Essigsäure.

Katalytische Hydrierung (Differenzialmethode).

a) Trimethyl-octatetraen-dicarbonsäure-dimethylester:

3.253 mg Sbst. gegen 3.060 mg Sorbinsäure mit 5.9 mg PtO_2 . Gef.: 4.12 [1]. — 3.261 mg Sbst. gegen 2.549 mg Sorbinsäure mit 5.8 mg PtO_2 . Gef.: 4.26 [1].

Für Methyl-bixin und Crocetin-dimethylester wurden unter gleichen Bedingungen 9.5 bzw. 7.4 [1] gefunden.

b) Trimethyl-octatetraen-dicarbonsäure.

3.761 mg Sbst. gegen 3.480 mg Sorbinsäure mit 6.1 mg PtO_2 . Gef.: 3.98 [1]. — 2.423 mg Sbst. gegen 2.097 mg Sorbinsäure mit 10.3 mg Pt auf SiO_2 Nr. 17 v. Gef.: 4.05 [1].

Tricyclo-crocetin.

Die nach Adsorption und Verseifung erhaltenen alkohol. Lösungen des rohen Cyclo-crocetins wurden mit Wasser versetzt, bis eben eine Trübung auftrat. Nach längerem Stehen in offenen Gefäßen krystallisierte das Cyclo-crocetin, vermengt mit öligen Bestandteilen, in zu Drusen vereinigten Nadeln aus. Durch Behandeln mit Alkohol verschiedener Konzentration konnten die Begleitstoffe entfernt werden. Das so gewonnene Tricyclo-crocetin war nur noch schwach gelb gefärbt; nach 2-maligem Umkrystallisieren aus 90-proz.

Methanol unter Verwendung von etwas Carboraffin wurde es in farblosen, zu Drusen vereinigten Nadeln erhalten, die bei 263–264⁰ (korr., Berl) schmolzen.

4.068 mg Sbst. (im Vakuum bei 80⁰ getrockn.): 10.92 mg CO₂, 2.685 mg H₂O. — 4.048 mg Sbst.: 10.89 mg CO₂, 2.62 mg H₂O. — 4.115 mg Sbst.: 11.035 mg CO₂, 2.63 mg H₂O. — 4.257 mg Sbst.: 11.46 mg CO₂, 2.76 mg H₂O. — 3.477 mg Sbst.: 9.39 mg CO₂, 2.30 mg H₂O. — 3.882 mg Sbst.: 10.42 mg CO₂, 2.435 mg H₂O. — 3.983 mg Sbst.: 10.72 mg CO₂, 2.685 mg H₂O. — 6.270, 7.185 mg Sbst. verbraucht. 3.8, 4.4 ccm n/100-NaOH.

C₂₀H₃₄O₄ (328.2). Ber. C 73.12, H 7.37, Äquiv.-Gew. 164.1.

Gef. C 73.21, 73.36, 73.15, 73.42, 73.66, 73.20, 73.40. H 7.39, 7.24, 7.15, 7.26, 7.40, 7.02, 7.54, Äquiv.-Gew. 165, 164.

Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast:

1) 0.265 mg Sbst. in 5.05 mg Campher: $\Delta_1 = 6.2^0$. — 2) 0.186 mg Sbst. in 4.73 mg Campher $\Delta_1 = 4.3^0$. Mol.-Gew. 340, 360.

Chromsäure-Oxydation.

10.264, 10.884 mg Sbst.: 7.78, 8.01 ccm n/100-NaOH.

Gef. 2.49, 2.41 Mole Essigsäure.

Katalytische Hydrierung (Differenzialmethode).

2.590 mg Sbst. gegen 2.104 mg Sorbinsäure mit 10.1 mg Pt auf SiO₂ Nr. 17 v. Gef.: 3.94 | . — 0.798 mg Sbst. mit 10.03 mg SiO₂, Pt. Nr. 13. Gef.: 4.0 | .

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

354. Richard Kuhn und Alfred Winterstein: Reduktionen mit Zinkstaub in Pyridin, III. Mitteil.¹⁾: Umkehrbare Hydrierung und Dehydrierung der Chlorophylle²⁾.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 19. Oktober 1933.)

Unterwirft man die Chlorophylle oder die Methyl-chlorophyllide³⁾ dem von R. Kuhn und A. Winterstein beschriebenen Reduktions-Verfahren⁴⁾ mit Zinkstaub in Pyridin unter Zusatz von etwas Eisessig, so ver-

¹⁾ II. Mitteil.: B. **65**, 1742 [1932].

²⁾ Den Hydrierungs-Dehydrierungs-Versuch hat R. Kuhn vorgeführt am Kaiser-Wilhelm-Institut, Heidelberg, am 3. Oktober 1932 aus Anlaß eines Vortrages von L. Michaelis über Redox-Potentiale von Farbstoffen und A. Winterstein in einem Vortrag „Zur Kenntnis der Chlorophylle“ auf der Frühjahrs-Versammlung der Schweizer Chemischen Gesellschaft in Neuenburg am 25. Februar 1933.

³⁾ Ein Teil der Versuche wurde mit einem Präparat von Methyl-chlorophyllid aus Heracleum (Gemisch von a + b) ausgeführt, das wir der Freundlichkeit von Hrn. Prof. Dr. A. Stoll, Basel, verdanken.

⁴⁾ R. Pummerer u. G. Dorfmueller, B. **46**, 2386 [1913], haben bereits einen gelben Kohlenwasserstoff der Fluoren-Reihe mit etwas Eisessig und Zinkstaub in Pyridin-Lösung reduziert. Wir sind Hrn. R. Pummerer für den freundlichen Hinweis auf dieses frühe Beispiel für das in unseren Mitteilungen beschriebene Reduktions-Verfahren sehr dankbar. Die Vorteile und der weite Anwendungs-Bereich, besonders auf so empfindliche Substanzen, wie Carotinoide, Cyanin-Farbstoffe, Cyanidine und Chlorophylle, waren nicht vorauszusehen.