

286. H. Vogel und M. Stohl: Über terpenoide Ringsysteme, II. Mitteil.: Über das Poly-jonon.

(Eingegangen am 27. Mai 1936.)

In einer vorläufigen Mitteilung¹⁾ haben wir über die Synthese eines Körpers mit blauer Antimontrichlorid-Reaktion berichtet. In der vorliegenden II. Mitteilung können wir eine Reihe weiterer Eigenschaften dieser Verbindung beschreiben und neben der Konstitutions-Aufklärung die Beziehungen des Poly-jonons zu gewissen Naturstoffen erwähnen.

Die Darstellung haben wir verbessert, und es wurden an dem vermutlich einheitlichen Körper recht interessante Reaktionen gefunden. Das frisch bereitete Poly-jonon muß unter Stickstoff bei Lichtausschluß aufbewahrt werden, da es der Autoxydation unterliegt. An der Luft und im Exsiccator nimmt es stetig an Gewicht zu. Die maximale Zunahme beträgt 6%. Die Farbe geht gleichzeitig über gelborange in gelblichweiß über, und die Löslichkeitsverhältnisse ändern sich (s. folgende Tabelle):

Lösungsmittel	frische Substanz	Oxydationsprodukt
Alkohol	fast unlöslich	leicht löslich
Petroläther	leicht löslich	sehr schwer löslich
Aceton	sehr schwer löslich	leicht löslich
Chloroform	leicht löslich	„ „
Benzol	„ „	„ „
Äther	„ „	löslich
Farbe:	orange	gelblichweiß

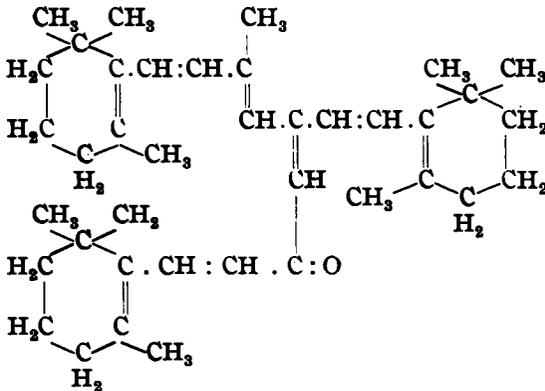
Außer diesem, im allgemeinen für die Carotinoide charakteristischen Verhalten bei der Luft-Oxydation haben wir noch eine Reaktion des Poly-jonons gefunden, die bisher für gewisse sauerstoffhaltige Polyene bezeichnend war. Nach Willstätter, sowie R. Kuhn zeigen die Carotinoide Fuco-xanthin, Viola-xanthin und Capsanthin beim Versetzen der ätherischen Lösung mit 25—30-proz. Salzsäure Entfärbung der ätherischen Lösung und intensive blaue bis violette Färbung der HCl-Schicht. Das Poly-jonon zeigt, frisch bereitet, ein analoges Verhalten. Wenn man die ätherische Lösung mit 25-proz. Salzsäure unterschichtet, so bildet sich an der Berührungsstelle ein schön blauvioletter Farbring; beim Schütteln wird die ganze HCl-Schicht tiefviolett angefärbt, die ursprünglich tiefgelbe ätherische Lösung dagegen bedeutend aufgehellt.

Analyse und Molekulargewichtsbestimmung in Benzol stimmen für das nach der verbesserten Methode dargestellte Präparat auf die Formel $C_{39}H_{56}O$. Das Poly-jonon läßt sich nach seiner Konstitution am besten in Einklang bringen mit einem Körper, den I. J. Postowski und B. P. Lugowkin²⁾ durch Kondensation von Benzyliden-aceton erhalten haben. In der Farbe, in seinen Farbreaktionen und in allen Eigenschaften stimmt dieser Körper so mit dem unseren überein, daß an einer weitgehenden Ähnlichkeit in der Konstitution kein Zweifel bestehen kann. Die Molekulargröße erfordert 3 Mol. Jonon in dem neuen Körper. Da im Poly-jonon nur noch ein Sauerstoffatom vorhanden ist, müssen die Carbonylgruppen der beiden anderen Jonon-

¹⁾ H. Vogel u. M. Stohl, B. 66, 1066 [1933].

²⁾ C. 1933 I, 1437.

Reste unter Kondensation reagiert haben, so daß ein Körper folgender Struktur entstanden ist:



Theoretisch sind Ketten von verschiedener Länge möglich. Das Polyjonon stellt eine solche von 3 Mol. Jonon dar. Die 8, teilweise konjugierten Doppelbindungen bedingen die Farbreaktionen, die denen der Carotinoide ähnlich sind. Der Umstand, daß die Reihe der konjugierten Doppelbindungen unterbrochen wird durch die Gruppe =CH.C(=O).CH=, welche durch die Bindung



des 2-wertigen Sauerstoffs an den Kohlenstoff gewissermaßen einen Ersatz der konjugierten Doppelbindung darstellt, dürfte die Ursache sein für die Farbreaktion mit 25-proz. Salzsäure und Äther. Da erwiesenermaßen in den eine gleiche Reaktion gebenden Carotinoiden Fuco-xanthin, Viola-xanthin und Capsanthin nicht alle Sauerstoffatome in Form von Hydroxylen vorliegen, dürfte mit großer Wahrscheinlichkeit in den genannten Carotinoiden ebenfalls eine oder mehrere Gruppen mit obiger Konfiguration die Ursache der Reaktion mit HCl-Äther sein.

Es bestand immerhin die Möglichkeit, daß das Polyjonon eine biologische Wirkung haben könnte. Die Prüfung des Präparates auf Vitamin A-Wirkung, an der vitamin-A-frei ernährten Ratte von Hrn. Prof. A. Scheunert dankenswerterweise durchgeführt, ergab, daß dem Polyjonon eine Wachstumswirkung nicht zukommt. Die Tiere starben selbst bei Tagesdosen von 100 γ unter den typischen Erscheinungen der A-Vitaminosis.

Beziehungen zu den Resenen sind nicht ausgeschlossen, da der harzartige Charakter des Polyjonons augenscheinlich ist und die Sauerstoffgruppe sich ebenso wie in den Resenen Nachweismethoden gegenüber indifferent verhält. Vielleicht findet sich das Polyjonon in der Natur oder es läßt sich mit einem der bekannten Resene identifizieren.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung: Der in der I. Mitteilung¹⁾ beschriebene tiefviolette Klumpen wird in alkoholfreiem Chloroform gelöst und die Lösung zuerst mit eiskalter wäßr. Natronlauge bis zum Verschwinden der sauren Reaktion, dann mit Wasser ausgeschüttelt. Die Chloroform-Schicht ist dann gelb-orange gefärbt. Sie wird mit entwässertem Magnesiumsulfat getrocknet

und im Vakuum stark eingeengt. Der Sirup wird hierauf mit Petroläther aufgenommen, die Lösung im Vakuum eingeengt und mit absolutem Alkohol gefällt. Das körnige Pulver wird im Vakuum bei 60° getrocknet.

0.2075 g Sbst.: 0.6581 g CO₂, 0.1932 g H₂O. — 0.4720 g in 18.226 g Benzol: Δ = 0.24° (Kryoskop.).

C₃₅H₃₀O. Ber. C 86.66, H 10.37, Mol.-Gew. 540.

Gef. „ 86.49, „ 10.43, „ „ 550.

Die Reaktion mit HCl-Äther wird von der autoxydierten Substanz nicht gegeben.

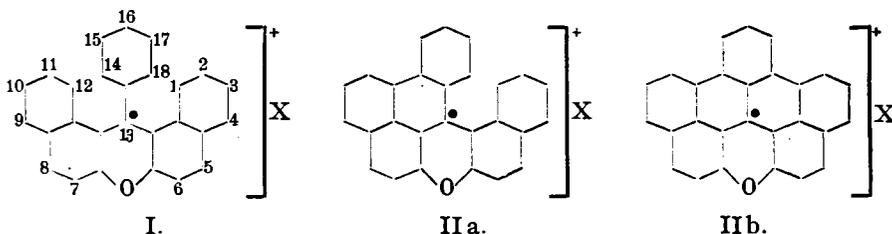
Schreckenstein a. d. Elbe.

287. W. Dilthey und F. Quint: Dehydrenium-Farbstoffe. Eine neue Klasse von Carbeniumsalzen (XXV. Mitteil. über Pyrenium-Verbindungen¹⁾).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 22. Mai 1936.)

Anlässlich der Versuche²⁾, die die Herstellung von Hydroperoxyd-Derivaten aus Pyreniumsalzen bezweckten, wurde in der Reihe der 13-Phenyl-dibenzo-xantheniumsalze (I) die Beobachtung gemacht, daß Eisessig-Lösungen dieser Salze, die orangefelbe Farbe bisweilen mit grüngelber Fluoreszenz haben — die Carbinole selbst lösen sich in Eisessig ebenfalls mit der



Farbe der Salze —, einen veilchenblauen Ton mit einer besonders charakteristischen und intensiven orangeroten Fluoreszenz annahmen. Die Vermutung, der Farbwechsel möchte einer Oxydationswirkung folgen und über die Hydroperoxyde verlaufen, bestätigte sich nur in seinem ersten, nicht im zweiten Teil. Die Hydroperoxyde sind, obwohl die Farbstoffbildung unter Umständen durch Zusatz von Perhydrol gefördert werden kann, keine Zwischenprodukte der Farbstoffbildung. Wohl aber gelang es zu zeigen, daß bei Ausschluß von Sauerstoff die rote Fluoreszenz und die Farbstoffbildung mangelhaft blieben. Aber auch bei Gegenwart von Sauerstoff (Luft) tritt die Farbstoffbildung nicht immer, d. h. bei den verschiedenen Derivaten von I spontan auf, sondern es bedarf hierzu eines Anstoßes von Licht (Sonnen-

¹⁾ XXIV. Mitteil.: Journ. prakt. Chem. [2] 141, 306 [1934].

²⁾ Pyreniumsalze, XVIII. Mitteil.: Journ. prakt. Chem. [2] 131, 1 [1931]; XIX. Mitteil.: F. Quint u. W. Dilthey, B. 64, 2082 [1931].