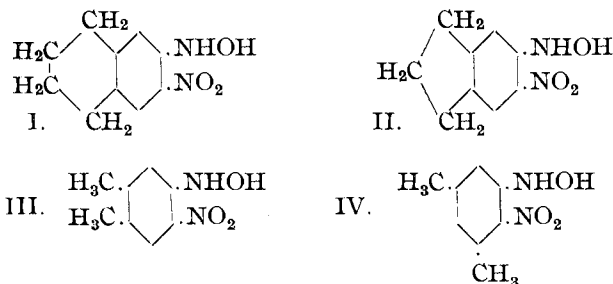


Die chromatographische Adsorption aus Chloroform-Lösung an Aluminiumoxyd und Entwicklung mit Chloroform-Alkohol, Alkohol-Pyridin und Pyridin läßt keine Aufteilung in 2 Zonen erkennen. Methyl-alloxazin wird sehr stark von Aluminiumoxyd festgehalten, nach dem Entwickeln mit 150 ccm Pyridin ist die gelbe Zone nur 4—5 mm breit.

231. Richard Kuhn, Hellmuth Vetter und Pierre Desnuelle: Homologe des *o*-Nitro-phenyl-hydroxylamins.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 21. April 1937.)

Durch Reduktion von *o*-Dinitro-benzol und von *o*-Nitro-nitroso-benzol mit Ascorbinsäure gelang es, das in Lösung schon vielfach beobachtete *o*-Nitro-phenyl-hydroxylamin, eine äußerst empfindliche Substanz, krystallisiert zu gewinnen¹⁾. Auf diesem Wege sind jetzt eine Anzahl von Homologen dargestellt worden, nämlich das 3-Nitro-2-hydroxylamino-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin (I), das 6-Nitro-5-hydroxylamino-hydrinden (II), das 3.4-Dimethyl-6-nitro-phenyl-hydroxylamin (III) und das 3.5-Dimethyl-6-nitro-phenyl-hydroxylamin (IV).

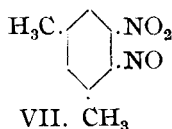
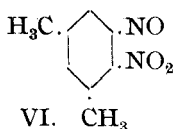
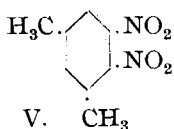


Als Ausgangsmaterial dient die *o*-Nitro-amino-Verbindungen, die nach E. Bamberger²⁾ mit Caroscher Säure zu den *o*-Nitro-nitroso-Verbindungen oxydiert wurden. Die Darstellung des Nitro-hydroxylamino-hydrindens erfolgte durch Reduktion von 5.6-Dinitro-hydrinden mit Ascorbinsäure; das 5.6-Dinitro-hydrinden war durch Oxydation der entsprechenden Nitro-nitroso-Verbindung erhalten worden. Die Anwendung von 2.3-Dinitro-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin und von 1.2-Dinitro-4.5-dimethylbenzol an Stelle der entsprechenden Nitro-nitroso-Verbindungen ließ die Nitro-hydroxylamin-Produkte in gleicher guter Ausbeute gewinnen. Das 3.5-Dimethyl-6-nitro-phenyl-hydroxylamin (IV) entstand aus dem unsymmetrischen 1.3-Dimethyl-4.5-dinitro-benzol (V), aber nur in sehr schlechter Ausbeute. Seine Konstitution ergibt sich daraus, daß dieselbe Verbindung in sehr viel besserer Ausbeute aus 1.3-Dimethyl-4-nitro-5-

¹⁾ R. Kuhn u. F. Weygand, B. **69**, 1969 [1936].

²⁾ E. Bamberger u. E. Hübner, B. **36**, 3803 [1903].

nitroso-benzol (VI) erhalten wurde. Das 1.3-Dimethyl-4-nitroso-5-nitro-benzol (VII) ließ sich im Gegensatz zu VI nicht zum Hydroxylamin reduzieren. Dies macht es verständlich, daß beim Dinitro-Körper V nur die 5-ständige NO_2 -Gruppe mit Ascorbinsäure reagiert. Die NO_2 -Gruppe in 4-Stellung ist „blockiert“.



Die dargestellten Homologen des *o*-Nitro-phenyl-hydroxylamins sind viel stabiler als dieses. Im evakuierten Exsiccator lassen sich diese Substanzen monatelang unzersetzt aufbewahren. Sie geben tief violette primäre Alkalisalze und mit konz. Natronlauge braune bis gelbbraune sekundäre Salze, die durch Wasser leicht hydrolysierbar sind (Violett-färbung).

Auffallend ist die helle (gelbe) Farbe der Tetramethylen-Verbindung I.

Nitro-hydroxylamin aus	Formel	Schmp.	Farbe	2-n. NaOH	konz. NaOH
Tetralin	I	125°	gelb	violett	braun
Hydrinden	II	117°	ziegelrot	violett	braun
<i>o</i> -Xylol	III	88°	ziegelrot	violett	gelbbraun
<i>m</i> -Xylol	IV	87°	orange	violett	gelbbraun

Das Derivat des *o*-Xylols (III) besitzt einen schwachen, an frische Nüsse erinnernden Geschmack, die übrigen sind in Wasser kaum löslich und geschmacklos. Die Stammsubstanz, das *o*-Nitro-phenyl-hydroxylamin, ist viel besser wasserlöslich und schmeckt brennend.

Beschreibung der Versuche.

3-Nitro-2-nitroso-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin (H. V.).

12 g fein gepulvertes Kaliumpersulfat werden mit 10 ccm konz. Schwefelsäure in einer eisgekühlten Reibschale innig vermengt; nach 1 Stde. wird in 100 ccm Eiswasser gegossen. Zu dieser Lösung fügt man 3.8 g 3-Nitro-2-amino-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin³⁾ und rührt 48 Stdn. unter schwachem Erwärmen auf 50–60°. Hierbei wird die Lösung immer heller, bis schließlich in dem gelbbraunen Niederschlag nur vereinzelt orange-gelbes Ausgangsprodukt feststellbar ist. Nach dem Filtrieren und Waschen mit Wasser wird mit 100 ccm Alkohol heiß angerührt, wobei die gelbrote Substanz völlig in Lösung geht. Der gelbbraune Rückstand wird nun in 300 ccm siedendem Alkohol aufgenommen; aus der filtrierte grünen Lösung fallen beim Abkühlen gelbbraune, kurze, zugespitzte Nadeln, die sich bei 153° (k. Th.) unter Dunkelbraunfärbung zersetzen. Ausb. 1.9 g (47% d. Th.).

4.256 mg Sbst.: 9.10 mg CO_2 , 1.92 mg H_2O . — 2.959 mg Sbst.: 0.344 ccm N (20°, 755 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$ (206.1). Ber. C 58.22, H 4.90, N 13.59.

Gef. „ 58.31, „ 5.05, „ 13.45.

³⁾ Hrn. Direktor Dr. G. Kränzlein, Höchst a. M., danken wir für die Überlassung des Präparats auch an dieser Stelle.

2.3-Dinitro-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin (H. V.).

Durch Oxydation von 2.1 g 3-Nitro-2-nitroso-tetrahydro-naphthalin werden 2.0 g 2.3-Dinitro-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin (88% d. Th.) erhalten. Das Produkt krystallisiert in gelblichen, langen Nadeln, die bei 107.5° schmelzen.

4.159 mg Sbst.: 8.230 mg CO₂, 1.720 mg H₂O. — 3.317 mg Sbst.: 0.359 ccm N (22°, 749 mm).

C₁₀H₁₀O₄N₂ (222.1). Ber. C 54.03, H 4.50, N 12.61.
Gef. „ 53.97, „ 4.63, „ 12.34.

3-Nitro-2-hydroxylamino-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin (I)
(H. V.).

200 mg 3-Nitro-2-nitroso-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin werden in 100 ccm absol. Alkohol heiß gelöst und nach dem Abkühlen auf 30° mit einer Lösung von 400 mg Ascorbinsäure in 15 ccm Wasser vereinigt (N₂-Atmosphäre), wobei sofort Braunrotfärbung eintritt. Nach 10 Min. wird mit 350 ccm O₂-freiem Wasser verdünnt und mit Essigester (100, 50, 50 ccm) ausgeschüttelt. Dieser Extrakt wird mit 100 ccm Wasser durchgeschüttelt, der ins Wasser gegangene Farbstoff wird mit 30 ccm Essigester wieder zurückgewonnen. Die vereinigten Essigester-Extrakte werden nach kurzem Trocknen mit Natriumsulfat zur Trockne gebracht, der Rückstand wird in 10 ccm Benzol heiß gelöst. Beim Erkalten krystallisieren gelbe, sehr feine und kurze Nadeln (gerade Auslöschung), die bei 125° (k. Th.) schmelzen.

4.104 mg Sbst.: 8.635 mg CO₂, 2.165 mg H₂O. — 3.296 mg Sbst.: 0.378 ccm N (20°, 755 mm).

C₁₀H₁₂O₃N₂ (208.1). Ber. C 57.66, H 5.77, N 13.46.
Gef. „ 57.38, „ 5.90, „ 13.27.

6-Nitro-5-nitroso-hydrinden (H. V.).

Die Oxydation von 2-Nitro-3-amino-hydrinden³⁾ (gereinigt durch chromatographische Filtration einer Lösung in Benzol durch Aluminiumoxyd) mit Sulfomonopersäure erfolgt analog der Darstellung von Nitro-nitroso-tetrahydro-naphthalin. Durch 2-malige Umkrystallisation aus Alkohol werden gelbbraune, polymorphe Krystalle erhalten, die z. Tl. wetzsteinartig ausgebildet sind. Sie zersetzen sich unter Dunkelfärbung bei 155—156° (k. Th.) und bilden in Benzol oder Alkohol grüne Lösungen. Ausb. 45%.

4.100, 3.957 mg Sbst.: 8.515, 8.215 mg CO₂, 1.565, 1.540 mg H₂O. — 3.166 mg Sbst.: 0.409 ccm N (21°, 751 mm).

C₉H₈O₃N₂ (192.1). Ber. C 56.22, H 4.22, N 14.58.
Gef. „ 56.64, 56.62, „ 4.27, 4.35, „ 14.28.

5.6-Dinitro-hydrinden (H. V.).

Bei der Oxydation von 3.0 g 6-Nitro-5-nitroso-hydrinden werden 2.0 g 5.6-Dinitro-hydrinden gewonnen. Die Reinigung erfolgt durch mehrmalige Krystallisation aus 50-proz. Essigsäure, wobei hellgelbe, lange Nadeln erhalten werden. Der Schmp. liegt bei 111—112° (k. Th.).

4.028 mg Sbst.: 7.690 mg CO₂, 1.390 mg H₂O. — 3.045 mg Sbst.: 0.349 ccm N (18°, 746 mm).

C₉H₈O₄N₂ (208.1). Ber. C 51.92, H 3.89, N 13.46.
Gef. „ 52.07, „ 3.86, „ 13.20.

6-Nitro-5-hydroxylamino-hydrinden (II) (H. V.).

Zu einer Lösung von 0.20 g 5.6-Dinitro-hydrinden in 20 ccm Aceton, 20 ccm Wasser und 4 ccm 2-*n*. Natronlauge fügt man 0.60 g Ascorbinsäure. Die tiefviolette Lösung wird nach einigen Min. mit etwa 200 ccm 0.1-*n*. Natronlauge verdünnt, Nebenprodukte werden mit Essigester entfernt. Nach tropfenweisem Zusatz von Eisessig bis zur Gelbfärbung schüttelt man 3-mal mit insgesamt 200 ccm Essigester aus und reinigt den Extrakt durch Schütteln mit Wasser, wobei man die z. Tl. ins Wasser übergegangene Hydroxylamin-Verbindung wieder mit 20 ccm Essigester extrahiert. Die vereinigten Auszüge werden nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat im Vak. eingedampft, der Rückstand wird aus etwa 10 ccm Benzol umkrystallisiert. Man erhält ziegelrote Nadeln, die unter Aufschäumen bei 117° (k. Th.) schmelzen. Zur Analyse muß einige Tage über Paraffin im Exsiccator getrocknet werden, da die Krystalle hartnäckig Spuren von Benzol zurückhalten.

4.023 mg Sbst.: 8.27 mg CO₂, 1.89 mg H₂O. — 3.199 mg Sbst.: 0.409 ccm N (23°, 741 mm).

C₉H₁₀O₃N₂ (194.1). Ber. C 55.64, H 5.20, N 14.43.
Gef. „ 56.06, „ 5.25, „ 14.41.

1.2-Dimethyl-4-nitro-5-hydroxylamino-benzol

(3.4-Dimethyl-6-nitro-phenyl-hydroxylamin (III) (H. V.).

Dieses Hydroxylamin-Derivat wird aus 200 mg 1.2-Dimethyl-4-nitro-5-nitroso-benzol durch Reduktion mit 400 mg Ascorbinsäure gewonnen. Die orangeroten, unregelmäßig ausgebildeten Nadeln schmelzen bei 88° (k. Th., unter Zers.). Das 1.2-Dimethyl-4-nitro-phenyl-(5)-hydroxylamin schmeckt sehr schwach nach frischen Nüssen. Zur Analyse muß mehrere Tage im Vak. über Paraffin getrocknet werden, um auch die letzten Spuren von Benzol zu entfernen.

4.157 mg Sbst.: 8.130 mg CO₂, 2.085 mg H₂O. — 3.262 mg Sbst.: 0.438 ccm N (22°, 753 mm).

C₈H₁₀O₃N₂ (182.1). Ber. C 52.72, H 5.55, N 15.38.
Gef. „ 53.35, „ 5.61, „ 15.40.

3.5-Dimethyl-6-nitro-phenyl-hydroxylamin (IV) (P. D.)

200 mg 1.3-Dimethyl-4-nitro-5-nitroso-benzol (VI) wurden in Aceton und Pyridin gelöst. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurden 5 ccm 2-*n*. NaOH und 600 mg Ascorbinsäure zugegeben, worauf sofort eine tiefviolette Färbung auftrat. Nach einigen Min. wurde die Lösung durch ein Faltenfilter gegossen, mit Eisessig angesäuert, das Nitro-xyloxyhydroxylamin mit Essigester ausgeschüttelt und die Essigester-Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen im Vak. wurde aus Benzol + etwas Petroläther umkrystallisiert. Alle Umsetzungen wurden unter Stickstoff ausgeführt. An analysenreinem Produkt wurden erhalten 35 mg = 18% d. Th. vom Schmp. 87° (k. Th., unter Zers.). In Essigester löst sich die Substanz mit citronengelber Farbe. In verd. Natronlauge löst sie sich tiefviolett, in konz. Natronlauge gelbbraun. In festem Zustand ist sie orange gefärbt. Die Substanz besitzt keinen ausgesprochenen Geschmack. In Wasser löst sie sich

in viel geringerem Maße als das *o*-Nitrophenyl-hydroxylamin. Aus Benzol krystallisiert sie in langen schmalen Prismen.

4.095 mg Sbst.: 7.980 mg CO₂, 2.020 mg H₂O. — 3.129 mg Sbst.: 0.450 ccm N (21°, 756 mm).

C₈H₁₀O₃N₂ (182.1). Ber. C 52.72, H 5.55, N 15.38.

Gef. „ 53.15, „ 5.52, „ 15.32.

Die Ausbeute an Hydroxylamin aus dem Dinitrokörper V war sehr gering, der Schmp. lag bei 83° (k. Th.), der Misch-Schmp. mit 1.3-Dimethyl-4-nitro-phenyl-(5)-hydroxylamin bei 85°.

Hrn. H. W. Rzeppa danken wir für seine experimentelle Mitarbeit bestens.

232. Richard Kuhn und Christoph Grundmann: *Synthese von Des-crocetin (Tetradecaheptaen-(1.3.5.7.9.11.13)-dicarbonsäure-(1.14))*.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 22. Mai 1937.)

Nomenklatur.

Die Schwerfälligkeit der Genfer Nomenklatur bei natürlichen Carotin-farbstoffen¹⁾ läßt es wünschenswert erscheinen, auch für synthetische Verbindungen von ähnlicher Konstitution, die nunmehr in den Bereich der Synthese rücken, neben der Genfer Bezeichnung einfachere Namen zu haben. Wir schlagen vor, diese von den historischen Trivialnamen der Carotinoide in folgender Weise abzuleiten: 1) Die Vorsilbe Apo- drückt, wie schon bei Terpenen üblich (Apocampher usw.), den Mindergehalt von 1 Methylgruppe gegenüber dem durch den Trivialnamen gekennzeichneten Naturstoff aus. Die Stelle, an der die Methylgruppe fehlt, wird durch die dem Genfer Namen entnommene Ziffer gekennzeichnet. Fehlen mehrere Methylgruppen, so werden deren sämtliche Ziffern der Vorsilbe als Index beigefügt. 2) Die Vorsilbe Des- bedeutet, daß sämtliche seitenständigen Methyle an dem genannten Naturstoff fehlen²⁾. Die Tetradecaheptaen-(1.3.5.7.9.11.13)-dicarbonsäure-(1.14)=Hexadecaheptaen-(2.4.6.8.10.12.14)-disäure erhält somit nach 1) den Namen: Apo_{1,5-10-14}-crocetin; nach 2) den Namen: Des-crocetin.

Dodecapentaenal (III).

Der Weg zum Des-crocetin war durch die Synthesen der Hexatrien-(1.3.5)-dicarbonsäure-(1.6)³⁾, der Octatetraen-(1.3.5.7)-dicarbonsäure-(1.8)³⁾ und der Decapentaen-(1.3.5.7.9)-dicarbonsäure-(1.10)⁴⁾ vorgezeichnet. Als

¹⁾ β-Carotin = 1.18-Bis-[2.2.6-trimethyl-cyclohexen-(6)-yl]-3.7.12.16-tetramethyl-octadecanonaen; R. Kuhn u. H. Brockmann, A. **516**, 109 [1935].

²⁾ Des-lycopin hat also 32 C-Atome, Des-γ-carotin 31 und Des-β-carotin 30 C-Atome, da nicht nur die an der Polyenkette, sondern auch die an den Ringsystemen befindlichen Methyle zu zählen sind.

³⁾ R. Kuhn u. Ch. Grundmann, B. **69**, 1757 [1936].

⁴⁾ R. Kuhn u. Ch. Grundmann, B. **69**, 1979 [1936].