

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

4.095 mg Sbst.: 7.980 mg CO<sub>2</sub>, 2.020 mg H<sub>2</sub>O. — 3.129 mg Sbst.: 0.450 ccm N (21°, 756 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (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-farbstoffen<sup>1)</sup> 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 fehlen<sup>2)</sup>. 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<sub>1,5-10-14</sub>-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)<sup>3)</sup>, der Octatetraen-(1.3.5.7)-dicarbonsäure-(1.8)<sup>3)</sup> und der Decapentaen-(1.3.5.7.9)-dicarbonsäure-(1.10)<sup>4)</sup> 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].

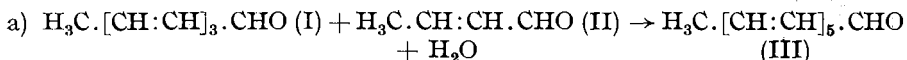
2) Des-lycopin hat also 32 C-Atome, Des-γ-carotin 31 und Des-β-carotin 30 C-Atome, da nicht nur die an der Polyenkette, sondern auch die an den Ringsystemen befindlichen Methyle zu zählen sind.

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

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

Kernpunkt erscheint die Kondensation des Methylesters der Tetradeceahexaen-(2.4.6.8.10.12)-säure-(1) mit Oxalester<sup>5)</sup>.

Daß ungesättigte aliphatische Aldehyde mit sich selbst und mit anderen Aldehyden durch Piperidin<sup>6)</sup>, besonders aber durch Piperidinsalze<sup>7)</sup> kondensiert werden können, haben wir bereits an verschiedenen Beispielen gezeigt<sup>8)</sup>. Mit diesem Katalysator läßt sich auch die Kondensation von Octatrienal<sup>6)</sup> (I) mit Crotonaldehyd (II) zum orangegelben Dodecapentaen-(2.4.6.8.10)-al-(1) (III) ausführen<sup>9)</sup>,



das man dabei in einer Ausbeute von 12.5% d. Th. kristallisiert erhält. Geht man nur von Crotonaldehyd aus<sup>9)</sup>, so beträgt die Ausbeute an Pentaenal (III), das sich durch die trimolekulare Kondensation



bildet, 4—5% d. Th. Die Kombination beider Wege ist präparativ besonders vorteilhaft. Denn man erhält nach b) unter den eingehaltenen Bedingungen als Nebenprodukt 20% d. Th. sehr reines, kristallisierendes Octatrienal (I), das man nach a) zur Gewinnung weiterer Mengen an Dodecapentaenal verwenden kann. So ist es möglich, aus 1 kg des sehr billigen Crotonaldehyds nahezu 100 g reines Dodecapentaenal (III) darzustellen. Dabei ist hervorzuheben, daß der orangegelbe 5-fach ungesättigte Aldehyd nach den folgenden Angaben ohne Vakuumdestillation und ohne chromatographische Reinigung, allein durch Anwendung eines geeigneten Lösungsmittels, kristallisiert erhalten wird<sup>10)</sup>.

<sup>5)</sup> Vorläufige Mitteilungen über die 6-fach ungesättigte Carbonsäure und über die Synthese der 7-fach ungesättigten Dicarbonsäure sind erschienen: *Angew. Chem.* **49**, 928 [1936] und *Chem.-Ztg.* **61**, 17 [2. Jan. 1937]. Ohne Hinweis auf diese beiden Literaturstellen ist eine Veröffentlichung von F. G. Fischer, K. Hultzsich u. W. Flaig, *B.* **70**, 370 [1937] vom 21. Januar 1937, erschienen, worin die auf dem Verfahren von R. Kuhn u. M. Hoffer, *B.* **63**, 2164 [1930], fußende Darstellung von Dodecapentaenal und Tetradeceahexaensäure beschrieben wird. Diese Säure wird nach den folgenden Vorschriften in etwa 100-mal besserer Ausbeute erhalten als nach den Angaben der genannten Autoren. <sup>6)</sup> R. Kuhn u. M. Hoffer, *B.* **63**, 2164 [1930].

<sup>7)</sup> R. Kuhn, W. Badstübner u. Ch. Grundmann, *B.* **69**, 98 [1936].

<sup>8)</sup> Crotonaldehyd + Crotonaldehyd → Octatrienal<sup>7)</sup>, Sorbinaldehyd + Acetaldehyd → Octatrienal<sup>7)</sup>, Benzaldehyd + Crotonaldehyd → 5-Phenyl-pentadienal<sup>7)</sup>, Citral + Acetaldehyd → Citryliden-acetaldehyd<sup>7)</sup>, β-Ionyliden-acetaldehyd + β-Methyl-crotonaldehyd → Aldehyd von Vitamin A (R. Kuhn u. C. J. O. R. Morris, *B.* **70**, 853 [1937]), Zimtaldehyd + 2-Crotonaldehyd → 11-Phenyl-undecapentaenal und Zimtaldehyd + 3-Crotonaldehyd → 15-Phenyl-pentadecaheptaenal (R. Kuhn u. K. Wallenfels, *B.* **70**, 1331 [1937]). Entsprechende Kondensationen 2 β-Methyl-crotonaldehyd → Dehydrocitral und von 3 β-Methyl-crotonaldehyd → Farnesinal, das den ersten 5-fach ungesättigten aliphatischen Aldehyd darstellte, sind durch F. G. Fischer u. K. Hultzsich, *B.* **68**, 1726 [1935] bekannt geworden.

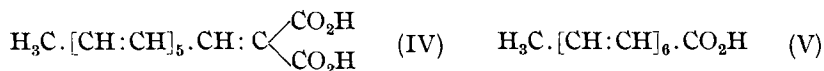
<sup>9)</sup> vergl. F. G. Fischer, K. Hultzsich und W. Flaig, *B.* **70**, 370 [1937].

<sup>10)</sup> Die Isolierung des nach b) entstandenen Octatrienals erfolgt natürlich durch Destillation im Vak., und die chromatographische Reinigung wird zur Abtrennung geringer Mengen von Vinylenhomologen aus dem erhaltenen Pentaenal herangezogen. Für die weitere Anwendung zu Synthesen ist jedoch die zuletzt genannte Reinigung entbehrlich.

## Dodecapentaenal-malonsäure (IV).

Die Kondensation von Dodecapentaen-(2.4.6.8.10)-al-(1) mit Malonsäure in Pyridin nach O. Doebner liefert die Dodecapentaenal-malonsäure (IV) nur in schlechter Ausbeute (etwa 5% d. Th.). Durch Zusatz von etwas Piperidin konnten wir die Ausbeute sehr beträchtlich, auf 65% d. Th., steigern. Diese Arbeitsweise ist für die Darstellung höherer Polyencarbonsäuren allgemein von Wichtigkeit, sie ermöglichte u. a. auch die Kondensation von 11-Phenylundecapentaenal mit Malonsäure, die ohne Piperidin kaum durchführbar war. Einen Vorteil bietet dieses, in der aliphatischen Reihe neue Verfahren freilich erst bei den „höheren“ Polyenaldehyden. Bei den „niedrigen“ Gliedern (Crotonaldehyd + Malonsäure → Sorbinsäure) sinken die Ausbeuten durch Zusatz von Piperidin beträchtlich, bei „mittleren“ (Octatrienal + Malonsäure → Decatetraensäure) erhält man mit und ohne Piperidin etwa gleiche Ausbeuten. Die Ursache dieser Erscheinungen ist darin zu suchen, daß die niedrigen Polyenaldehyde unter dem Einfluß von Piperidin (durch Anwesenheit der Malonsäure wird dieses in ein sehr aktives Salz verwandelt) zu leicht mit sich selbst kondensieren. Dadurch entzieht sich ein beträchtlicher Teil des Aldehyds der gewünschten Umsetzung mit Malonsäure. Bei den höheren Polyenaldehyden ist die Neigung unter dem Einfluß von Piperidinsalzen mit sich selbst zu kondensieren stark herabgedrückt, so daß fast nur noch die aktive Methylengruppe der Malonsäure als Reaktionspartner des Aldehyds in Erscheinung tritt.

Die Trennungslinie zwischen „niedrigen“ und „höheren“ Polyenaldehyden kommt noch in einer weiteren Erscheinung zum Ausdruck. Die niedrigen Glieder (Crotonaldehyd, Sorbinaldehyd, Octatrienal) geben bei der üblichen Ausführung der Doebnerschen Reaktion mit Malonsäure in Pyridin sofort die Mono-carbonsäuren (Sorbinsäure, Octatriensäure, Decatetraensäure), während die höheren Glieder (Decatetraenal, Dodecapentaenal) ohne Decarboxylierung die entsprechenden Di-carbonsäuren (Decatetraenal-malonsäure, Dodecapentaenal-malonsäure) liefern. Es ist bemerkenswert, daß auch bei Zusatz von Piperidin ohne Abspaltung von CO<sub>2</sub> nur Dodecapentaenal-malonsäure (IV) erhalten wird.



## Tetradecahexaensäure (V).

Die Decarboxylierung zur Tetradeca-hexaensäure (V) ist durch trockne thermische Zersetzung der freien Dicarbonsäure bzw. ihres Pyridinsalzes, die sich bei etwa 150° abspielt, kaum durchzuführen. Die Ausbeute an Mono-carbonsäure (V), die man so erhält, liegt in der Größenordnung von 0.5% d. Th.<sup>11)</sup> und ließ die Fortführung der Synthese, bei der die schwierigsten Stufen erst noch bevorstanden, aussichtslos erscheinen, wenn nicht eine ganz wesentliche Verbesserung möglich war. Diese fanden wir in einem Verfahren, das von R. Kuhn und W. Badstübner<sup>7)</sup> an der Decatetraenal-malonsäure bereits mit Erfolg angewandt worden war. Es besteht darin, die Decarboxylierung nicht auf trockenem Wege, sondern durch Kochen mit einem

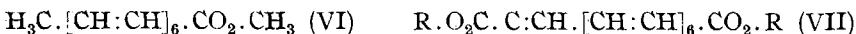
<sup>11)</sup> ber. auf Dodecapentaenal, vergl. B. 70, 370 [1937].

Gemisch von Eisessig-Essigsäure-anhydrid 1:1 durchzuführen. Auf diese Weise erhielten wir die Tetradecahexaen-(2.4.6.8.10.12)-säure-(1) (V), die goldgelbe, metallisch glänzende Blättchen vom Schmp. 265—266° darstellt, in einer Ausbeute von 80% d. Th. Die bereits sehr geringe Löslichkeit (für 1 g der Säure sind 2000 ccm siedender Eisessig erforderlich) hat bei den weiteren Umwandlungen große Schwierigkeiten verursacht.

Zur Darstellung von Estern der Tetradecahexaensäure, die wir für die spätere Kondensation mit Oxalester benötigten, sind nahezu sämtliche bekannten Esterifizierungsverfahren durchprobiert worden: Salze (das Ag-Salz darzustellen, war schon äußerst schwierig) mit Halogenalkylen und Dimethylsulfat, die freie Säure mit verschiedenen Alkoholen und Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Kaliumbisulfat in besonderen Apparaturen), mit Diazomethan, Diazoäthan und Phenyl-diazomethan (vom Benzylester hatten wir bessere Löslichkeit in Anisol erwartet) auch unter Zusatz von etwas Wasser, Methanol oder Alkohol (was bei natürlichen Carotinoid-carbonsäuren zum Erfolg führt) sowie die in anderen Fällen vorzügliche thermische Zersetzung des Tetramethyl-ammoniumsalzes<sup>12)</sup>; sie alle verliefen entweder erfolglos oder lieferten Gemische, die schwer trennbar waren und in denen der gesuchte Ester oft nur wenige Prozente ausmachte. Eine befriedigende Lösung brachte erst die Einwirkung von Diazomethan auf die Tetradecahexaensäure, als wir diese in einem großen Volumen (nahezu 1000 Tln.) eines Gemisches von 96-proz. (!) Alkohol und Äther 1:1 suspendierten. Der Methylester der Tetradecahexaen-(2.4.6.8.10.12)-säure-(1) (VI) ist auch darin ebenso wie die freie Säure praktisch unlöslich, aber er bildet sich doch in heterogener Reaktion unter diesen Bedingungen so gut, daß man 75% d. Th. erhält. Er stellt ockergelbe Nadelchen vom Schmp. 220° dar.

#### Oxalester-Kondensation.

Für die Kondensation des Esters VI mit Oxalester zum  $\alpha$ -Oxy-des-crocetin-ester (VII)



OH

benützten wir zunächst nach den bei der Synthese der Decapentaen-dicarbon-säure-(1.10) gemachten Erfahrungen Rubidiumalkoholat. Nach einem ersten Versuch, der durch einen Zufall (vergl. später) in geringem Umfange geglückt war, ließ sich jedoch die Synthese trotz vielfacher Abänderung der sehr sorgfältig gewählten Reaktionsbedingungen (absolut wasserfreie Lösungsmittel, reiner Stickstoff) nicht mehr reproduzieren. Mit Kaliumalkoholaten waren die Ergebnisse völlig negativ. Das Entscheidende ist, wie Ch. Grundmann<sup>13)</sup> fand und für die Synthese der Decapentaen-dicarbon-säure-(1.10) u. a. inzwischen mitgeteilt hat, die Durchführung der Oxalester-Synthese in Gegenwart von Pyridin. Der erste Kondensationsversuch von Tetradecahexaensäure-ester mit Oxalester war uns seinerzeit gelungen, weil ein Kölbchen mit Pyridin nachgespült worden war.

<sup>12)</sup> V. Prelog u. M. Piantanida, *Ztschr. physiol. Chem.* **244**, 56 [1936].

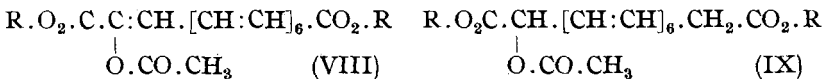
<sup>13)</sup> B. **70**, 1148 [1937].

Unter Zusatz von Pyridin liefert nunmehr die Oxalester-Synthese<sup>14)</sup> den  $\alpha$ -Oxy-des-crocetin-ester VII regelmäßig in einer Ausbeute von 13% d. Th. Es ist dabei gleichgültig, ob man Rubidium- oder Kaliumalkoholat als Kondensationsmittel verwendet und ob man Pyridin oder Chinolin benützt. Mit anderen tertiären Aminen, wie Triäthylamin, tritt aber die gewünschte Kondensation gar nicht ein. Offenbar bilden sich, der Annahme von Ch. Grundmann<sup>13)</sup> entsprechend, spezifische Pyridin-Addukte, welche für die Enolisierung der Estergruppe über die lange Kette von 6 konjugierten Doppelbindungen hinweg, hier nicht nur günstig sondern unbedingt erforderlich sind. Das Gelingen der Kondensation gibt sich äußerlich zu erkennen durch das Auftreten einer tief blauviolettten Farbe.

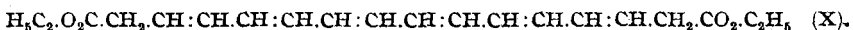
Daß der in kupferroten Stäbchen vom Schmp. 190—191° krystallisierende Oxalo-ester VII die angegebene Konstitution eines Enols besitzt, ist wahrscheinlich, aber nicht bewiesen. Die Frage der Keto-Enol-Desmotropie bedarf jedenfalls wie auch bei den niedrigen Vinylen-Homologen unter Berücksichtigung des Zustandes in verschiedenen Lösungsmitteln, noch einer näheren Prüfung. Zu beachten ist, daß man aus dem Methylester der Tetradeca-hexaensäure und dem Diäthylester der Oxalsäure das  $\alpha$ -Oxy-des-crocetin nur in Form des Diäthylesters erhält. Es findet also sehr leicht, unter den angewandten Bedingungen quantitativ, Umesterung statt, was an die von P. Karrer<sup>15)</sup> bei der Spaltung von Crocin durch Alkali in Gegenwart von Alkoholen gemachten Erfahrungen erinnert.

#### Amalgam-Hydrierung.

Der  $\alpha$ -Acetoxy-des-crocetin-diäthylester (VIII), in üblicher Weise mit Essigsäure-anhydrid gewonnen, stellt braunstichig rote Blättchen vom Schmp. 167° dar. Seine Absorptionsbanden in verschiedenen Lösungsmitteln liegen durchschnittlich 10  $\mu$  kurzwelliger als die des freien Oxalo-esters VII. Unerwartet verhielt sich der Acetoxy-ester bei der Hydrierung mit Aluminiumamalgam, bei der sich der Acetoxy-dihydro-ester IX hätte bilden sollen, aus dem wir wie bei den niedrigen Homologen hofften durch Abspaltung von Essigsäure aus 1.14-Stellung zum Des-crocetin zu gelangen.



Das in guter Ausbeute (80% d. Th.) erhaltene Produkt der Amalgam-Hydrierung, schwefelgelbe Prismen vom Schmp. 163—165°, hat sich als Des-dihydro-crocetin-diäthylester (X) erwiesen.

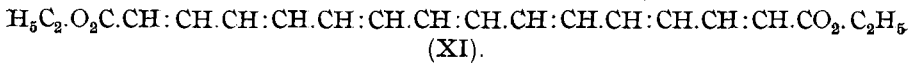


Es ist also neben der  $\omega$ ,  $\omega'$ -Hydrierung noch die Acetoxy-gruppe durch Wasserstoff ersetzt worden, wofür nach Analogien zu suchen sein wird. Für unser Endziel war diese Überraschung insofern angenehm, als wir nun nicht mehr auf die Abspaltung von  $\text{CH}_3 \cdot \text{COO}$  und H aus

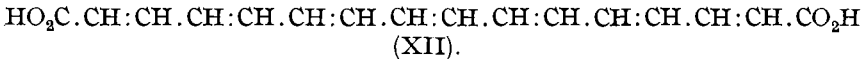
<sup>14)</sup> A. Lapworth, Journ. chem. Soc. London **79**, 1276 [1900]; W. Borsche u. R. Manteuffel, B **65**, 868 [1932]; A. **505**, 177 [1933].

<sup>15)</sup> P. Karrer u. A. Helfenstein, Helv. chim. Acta **13**, 392 [1930].

$\omega$ ,  $\omega'$ -Stellung angewiesen waren, sondern auf das von R. Kuhn und P. J. Drumm<sup>16)</sup> aufgefundene Verfahren der katalytischen Dehydrierung von Polyen- $\omega$ ,  $\omega'$ -diessigestern zurückgreifen konnten. Dieses besteht darin, daß man die Ester des Dihydro-crocetins, Dihydro-bixins u. ä. in Pyridin mit etwas Alkali versetzt. Bei Ausschluß von Sauerstoff erhält man dabei zunächst tieffarbige (indigblaue bzw. smaragdgrüne) Alkalisalze, aus denen sich bei Zutritt von Luft sofort Crocetin bzw. Bixin bilden — neben Wasserstoffperoxyd, das, der Theorie von H. Wieland entsprechend, auftritt. Mit Alkali in Pyridin lieferte der schwefelgelbe Dodecahexaen-(1.12)-diessigester (X) eine tiefblaue Lösung, die beim Zulassen von Luft sofort orangerot wurde. Das chromatographisch gereinigte Reaktionsprodukt, orangerote, metallisch glänzende rhombische Blättchen vom Schmp. 217<sup>0</sup>, war der Diäthylester des Des-crocetins (XI).



Die freie Dicarbonsäure (XII) erhielten wir daraus durch alkalische Verseifung in ziegelroten Tafelchen.



Der Des-crocetin-dimethylester (Schmp. 237<sup>0</sup>) entstand durch Einwirkung von methylalkoholischer Kalilauge auf das mit Aluminiumamalgaam erhaltene Hydrierungsprodukt des  $\alpha$ -Acetoxy-des-crocetin-diäthylesters (IX). Es trat also auch hier wieder Umesterung ein.

### Spektroskopie.

Die Farbe von Des-crocetin-dimethylester stimmt mit derjenigen des 1.12-Diphenyl-dodecahexaens,  $\text{H}_5\text{C}_6\cdot[\text{CH}:\text{CH}]_6\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , auffallend überein, was auch in der Lage der Absorptionsbanden zum Ausdruck kommt. Nach der Farbregel von R. Kuhn und A. Winterstein<sup>17)</sup> hätte die Farbe mit derjenigen des 1.14-Diphenyl-tetradecaheptaens,  $\text{H}_5\text{C}_8\cdot[\text{CH}:\text{CH}]_7\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , und damit auch mit derjenigen des *trans*-Crocetin-dimethylesters übereinstimmen sollen. Die Farbäquivalenz von Carboxyl- und Phenyl-Gruppe ist also nicht erfüllt. Die Ursache der Unstimmigkeit ist, daß vor 8 Jahren von den Polyen-dicarbonsäuren nur die natürlich vorkommenden mit seitenständigen Methylen bekannt waren, und daß diese mit den Diphenylpolyenen verglichen wurden, die frei von seitenständigen Methylgruppen sind. Als neue spektroskopische Regeln für symmetrische Polyene, deren Absorptionsbanden im Bereich der natürlichen Carotinoide liegen, ergeben sich jetzt aus unseren Versuchen:

1) 1 in Konjugation stehende Carboxylgruppe ist äquivalent 1 zur Konjugation hinzukommenden Äthylenbindung<sup>18)</sup>.

2) 1 konjugierte Phenylgruppe entspricht wie bisher 1 $\frac{1}{2}$  konjugierten Äthylenbindungen.

<sup>16)</sup> B. **65**, 1458 [1932]; R. Kuhn, P. J. Drumm, M. Hoffer u. E. F. Möller, B. **65**, 1785 [1932].

<sup>17)</sup> Helv. chim. Acta **12**, 899 [1929].

<sup>18)</sup> Der freien Carboxylgruppe gleichwertig sind die Carbomethoxy- und Carboäthoxy-Gruppe. Eine konjugierte Carbonyl-Gruppe,  $-\text{CHO}$  und  $-\text{CO}.\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ , entspricht jedoch  $\frac{3}{4}$  Doppelbindungen.

3) 1 an der Polyenkette haftende Methylgruppe ist äquivalent  $\frac{1}{4}$  Doppelbindung.

4) 1 ringständige konjugierte Doppelbindung ist als  $\frac{1}{2}$  aliphatische Äthylenbindung in Rechnung zu stellen.

Wie genau diese Regeln, die der Kontrolle präparativer Ergebnisse dienen sollen, zutreffen, zeigen die folgenden Beispiele. Auf die Verhältnisse bei niedrigeren Polyenen, deren Absorptionsbanden im Ultraviolett liegen und bei denen die farbvertiefende Wirkung von seitenständigen Methylgruppen gleichfalls deutlich in Erscheinung tritt, wird an anderer Stelle eingegangen werden.

Als vorläufige Bezugs-Substanz benützen wir den stabilen (*trans*-) Crocetin-dimethylester, für den die Zahl der Farbäquivalente  $n_F = 10$  ist, nämlich: 7 (konj. aliph. Äthylenbindungen) + 2 (Carbomethoxy-Gruppen) + 1 (4-mal 0.25 für die seitenständigen Methyl-). Verglichen werden die langwelligsten Absorptionsbanden in Benzin (70–80°), da in anderen (polaren) Lösungsmitteln konstitutive Verschiedenheiten stärker zum Ausdruck kommen. Für die Zunahme von  $n_F$  um 1 Einheit wird eine Rot-Verschiebung der langwelligsten Bande um 21 m $\mu$  angenommen<sup>19</sup>).

Farbwerte  $n_F$  von Carotinoiden; Vergleich der beobachteten und berechneten Lage der 1. Absorptionsbanden (m $\mu$ ) in Benzin vom Sdp. 70–80°.

	konj.	CH <sub>3</sub>	COOCH <sub>3</sub>	$n_F$	gef.	ber.
Des-crocetin-dimethylester . . . . .	7	0	2	9	430	430
<i>trans</i> -Crocetin-dimethylester . . . . .	7	$\frac{4}{4}$	2	10	451	451
$\beta$ -Carotin, Zeaxanthin . . . . .	$9 - \frac{2}{2}$	$\frac{6}{4}$	0	$11\frac{1}{2}$	484	483
$\gamma$ -Carotin, Rubixanthin . . . . .	$10 + \frac{1}{2}$	$\frac{6}{4}$	0	12	495	493
<i>trans</i> -Bixin-methylester . . . . .	9	$\frac{4}{4}$	2	12	493	493
Lycopin . . . . .	11	$\frac{6}{4}$	0	$12\frac{1}{2}$	506	504
Rhodoxanthin <sup>20</sup> ) . . . . .	$10 + \frac{2}{2}$	$\frac{6}{4}$	$\frac{2}{2}$	$13\frac{1}{2}$	524	525
<i>trans</i> -Bixin-dialdehyd . . . . .	9	$\frac{4}{4}$	$2 \times \frac{5}{4}$	$12\frac{1}{2}$	502	504
$\beta$ -Carotanon . . . . .	9	$\frac{4}{4}$	$2 \times \frac{5}{4}$	$12\frac{1}{2}$	502	504
Capsorubin . . . . .	9	$\frac{4}{4}$	$2 \times \frac{5}{4}$	$12\frac{1}{2}$	506	504

Es sei nochmals hervorgehoben, daß diese Berechnungsweise nur auf symmetrische Farbstoffe anwendbar ist. Bei unsymmetrischen Verbindungen ( $\alpha$ -Carotin, Azafarin, Lycopinal,  $\beta$ -Semicarotanon, Capsanthin u. a.) treten teilweise sehr beträchtliche Abweichungen auf. Die gefundenen Absorptionsbanden sind dann durchwegs langwelliger als die berechneten.

Die Gleichwertigkeit von 1  $\equiv$  mit 4 seitenständigen CH<sub>3</sub> ergibt sich, wenn man den *trans*-Crocetin-dimethylester einerseits mit dem Des-crocetin-dimethylester (Unterschied 4 CH<sub>3</sub>), andererseits mit dem *trans*-

<sup>19</sup>) Bei strengeren Vergleichen ist zu berücksichtigen, daß die Beziehung zwischen  $n_F$  und  $\lambda_{max}$  auch bei reinen Vinylenhomologen nicht genau linear ist. Zwischen etwa 430 und 530 m $\mu$  bedingt aber die Abweichung nur Fehler, die an der Grenze der Meßgenauigkeit liegen. Bei genaueren Vergleichen wäre auch nicht mit  $\lambda_{max}$ , sondern mit den Frequenzen  $\nu_{max}$  zu rechnen. Vergl. die Untersuchungen über Lichtabsorption und Doppelbindung von K. W. Hausser, R. Kuhn u. Mitarbeitern, Ztschr. physik. Chem. (B) **29**, 363 ff. [1935].

<sup>20</sup>) Für die ringständigen Carbonyle ist nur  $\frac{1}{2}$  Doppelbindungsäquivalent angenommen. Vergl. die Halbierung des Farbwertes für die ringständigen Äthylenbindungen.

Bixin-methylester (Unterschied 2  $\overline{\text{I}}$ ) vergleicht. Die Differenzen  $\Delta$  sind von der Natur des angewandten Lösungsmittels nur sehr wenig abhängig.

Lage der 1. Absorptionsbanden in  $\mu$  (Löwe-Schumm; Kupferoxyd-ammoniak)

Lösungsmittel	<i>trans</i> -Bixin-methylester	$\Delta$ für 2 $\overline{\text{I}}$	<i>trans</i> -Crocin-dimethylester	$\Delta$ für 4 $\text{CH}_3$	Des-crocin-dimethylester
Schwefelkohlenstoff . . .	526	47	479	22	457
Pyridin . . . . .	516	47	469	19	450
Chloroform . . . . .	508	44	464	20	444
Benzin (Sdp. 70—80°)	493	42	451	21	430
	Mittel	45	Mittel	21	

Hrn. H. Trischmann danken wir wiederum für seine ausgezeichnete Unterstützung.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1) Dodecapentaen-(2.4.6.8.10)-al-(1) (III) aus Crotonaldehyd.

In einem 2-l-Rundkolben mit gut wirkendem Rückflußkühler werden 500 g Crotonaldehyd mit einem Gemisch von 5 ccm Piperidin (Merck, puriss.) und 5 ccm Eisessig versetzt. Beim Erhitzen auf dem Dampfbade setzt die Kondensation unter Braunrotfärbung sofort ein. Nach 15 Min. wird gekühlt und mit 2 l Äther verdünnt. Die abgeschiedenen braunen Kondensationsprodukte (etwa 100 g) lassen sich nun gut absaugen. Den Äther wäscht man 5—6-mal mit je 1 l Wasser, trocknet über Calciumchlorid und destilliert unter Kohlendioxyd am Dampfbade ab. Unveränderten Crotonaldehyd entfernt man durch Eintauchen des Kolbens in siedendes Wasser unter Evakuieren mit der Wasserstrahlpumpe. Den Rückstand, ein dunkelrotes Öl, versetzt man mit  $\frac{1}{3}$  seines Volumens an 80-proz. Methanol, worauf im Eisschrank nach einigen Stunden das Dodecapentaenal auskristallisiert. Der Aldehyd<sup>9)</sup> wird auf der Nutsche gründlich mit 80-proz. Methanol gewaschen. Ausb. 17—20 g (4—5 % d. Th.). Aus der alkohol. Mutterlauge erhält man durch Verdampfen und Destillation (1 mm) 80—100 g sehr reines kristallisierendes Octatrienal, das so besser als nach früheren Angaben erhältlich ist.

#### 2) Dodecapentaen-(2.4.6.8.10)-al-(1) (III) aus Octatrienal und Crotonaldehyd.

36.6 g Octatrienal und 30 g Crotonaldehyd werden mit einem Gemisch von 1 ccm Piperidin (Merck, puriss.) und 1 ccm Eisessig versetzt und in einem evakuierten Kölbchen bei 15—20° 18 Stdn. aufbewahrt. Unter geringer Erwärmung setzt die Kondensation bald ein, wobei das Reaktionsgemisch tief rot wird und schließlich zu einer wachsartigen Masse erstarrt. Man nimmt mit 1500 ccm Äther auf, saugt von braunen Flocken ab und wäscht die hellrote Lösung wiederholt gründlich mit Wasser. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid chromatographiert man an Aluminiumoxyd (Höhe der Säule 25 cm, Durchmesser 7 cm). Nach einem Vorlauf von Octatrienal wandert beim Entwickeln mit Äther das Dodecapentaenal als orange-gelbe, nicht scharf abgegrenzte Zone ins Filtrat, während in den oberen zwei Dritteln der Säule braune bis rote Kondensationsprodukte haften bleiben.



Die Pentaenal-Fraktion hinterläßt beim Verdampfen des Äthers 6.6 g (12.5% d. Th.) sofort völlig krystallisierendes Dodecapentaenal, das bereits bei etwa 155° schmilzt.

Zur Analyse wurde zunächst 2-mal aus Pyridin und dann 2-mal aus absol. Alkohol umkrystallisiert, wobei wir die Substanz in orangegelben, schwach glänzenden Blättchen vom Schmp. 166° (k. Th.) erhielten<sup>9)</sup>. Aus Benzol-Benzin krystallisierte der Aldehyd in feinen verfilzten Nadeln.

3.889, 3.520 mg Sbst.: 11.77, 10.705 mg CO<sub>2</sub>, 2.765, 261 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O (174.1). Ber. C 82.71, H 8.10.

Gef. „ 82.54, 82.90, H 7.96, 8.30.

Aus Eisessig krystallisiert das Dodecapentaenal in sehr schönen orangegelben Nadeln, die jedoch weit weniger haltbar sind und keine stimmenden Analysenzahlen liefern. In konz. Schwefelsäure löst sich der Aldehyd mit rotbrauner Farbe, in 100-proz. Ameisensäure zinnoberrot, in konz. Salzsäure langsam violett. Mit Antimontrichlorid in Chloroform erhielten wir ein violettstichiges Rot. Unter 0.001 mm sublimiert der Aldehyd bei 100–120° (Luftbad) in prächtig goldgelben Krystallen ohne nennenswerte Zersetzung.

### 3) Dodecapentaenal-malonsäure (IV).

9 g Dodecapentaenal (dargestellt nach 1) werden mit 9 g Malonsäure in 90 ccm Pyridin unter Zusatz von 5 Tropfen Piperidin-„Kahlbaum“ gelöst. Man erhitzt unter CO<sub>2</sub> 1 Stde. auf dem Dampfbade, wobei sich das Reaktionsgemisch tief rot färbt. Nach 12-stdg. Stehenlassen im Eisschrank haben sich dunkelrote Krystalle des Pyridinsalzes abgeschieden, die abgesaugt und mit Äther gründlich gewaschen werden, wobei das Pyridinsalz zerfällt. Ausb. 7 g (45% d. Th.). Geht man von reinem Dodecapentaenal aus (dargestellt nach 2), so erhöht sich die Ausbeute an Dodecapentaenal-malonsäure auf 65% d. Th. Zur Analyse wurde aus Eisessig umkrystallisiert, aus dem sich die Dicarbonsäure<sup>9)</sup> in roten geschwungenen Nadelchen abschied. Hierbei schien in geringem Umfange schon Decarboxylierung eingetreten zu sein. Getrocknet wurde bei 60° über Kaliumhydroxyd im Hochvakuum.

4.251 mg Sbst.: 10.81 mg CO<sub>2</sub>, 2.53 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (260.1). Ber. C 69.19, H 6.20. Gef. C 69.52, H 6.67.

In 2-n.Soda löst sich die Dodecapentaenal-malonsäure unter Farbaufhellung (Salzbildung).

### 4) Tetradecahexaen-(2.4.6.8.10.12)-säure-(I) (V).

7 g Dodecapentaenal-malonsäure werden mit 100 ccm Eisessig und 100 ccm Essigsäure-äthydrat 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Dicarbonsäure geht zunächst mit dunkelroter Farbe völlig in Lösung, nach einiger Zeit beginnt unter beträchtlicher Farbaufhellung die Abscheidung der Monocarbonsäure in orangegelben Körnern. Nach 4-stdg. Stehenlassen im Eisschrank wird abgesaugt und mit Eisessig und Äther gründlich gewaschen. Ausb. 4.6 g (79% d. Th.). In weiteren Versuchen schwankten die Ausbeuten zwischen 60 und 80% d. Th. Für die weiteren Umsetzungen ist das so gewonnene Präparat genügend rein. Zur Analyse wird mehrmals aus siedendem Eisessig umkrystallisiert, von dem anfangs 1000, später 2000 ccm je 1 g Säure erforderlich sind. Beim Erkalten scheidet sich die Substanz in metallisch glänzenden, goldgelben, sehr schönen dünnen Blättchen

ab, deren Kantlänge mehrere Millimeter beträgt und die gerade auslöschten. Nach dem Absaugen und Trocknen werden die Krystalle braunstichig, ohne ihren lebhaften Glanz zu verlieren. Etwas leichter als in Eisessig löst sich die Tetradecahexaensäure<sup>9)</sup> in siedender Propionsäure. Aus heißem Pyridin erhält man braungelbe, sternförmig gruppierte breite Nadeln (Pyridinsalz), die beim Waschen mit Äther goldgelb werden. Zum Umkrystallisieren ist jedoch Pyridin wenig geeignet, da in der Hitze unter Braunfärbung teilweise Zersetzung stattfindet. Schmp. 265—266° (k. Th., Berl, Zers.).

3.911, 2.467 mg Sbst.: 11.13, 7.035 mg CO<sub>2</sub>, 2.50, 1.74 mg H<sub>2</sub>O. — 1.248 mg Sbst. in 2.0 ccm Eisessig-Dekalin 1:1 mit 13.2 mg PtO<sub>2</sub> nach 170 Min. Endwert.

$C_{14}H_{18}O_2$ (216.1).	Ber. C 77.74,	H 7.46,	6.00.
	Gef. „ 77.61, 77.77, „	7.44, 7.89,	5.84.

### 5) Tetradecahexaensäure-methylester (VI).

4.77 g feinst gepulverte Tetradecahexaensäure (nicht umkryst.) werden mit 1500 ccm 96-proz. Alkohol aufgekocht, wobei nur sehr wenig in Lösung geht, und rasch wieder abgekühlt. Man gibt eine Lösung von 2.8 g Diazomethan (aus 10 g Nitroso-methyl-harnstoff) in 1500 ccm Äther zu und läßt unter gelegentlichem Umschütteln 24 Stdn. an einem kühlen Ort stehen. Die Stickstoff-Entwicklung ist anfangs lebhaft, doch bleibt fast alle Substanz ungelöst. Der abgesaugte rohe Methylester wiegt 3.84 g (75% d. Th.) und wird aus 390 ccm siedendem Eisessig (Löslichkeit 1:100, also 10-mal größer als die der Säure) umkrystallisiert. Beim Erkalten scheiden sich 3.4 g ockergelbe Nadelchen ab, die zur Kondensation mit Oxalester genügend rein sind. Für die Analyse krystallisierten wir noch öfters aus Eisessig um. Schmp. 220° (k. Th., Berl, Zers.).

4.070, 4.233 mg Sbst.: 11.555, 12.055 mg CO<sub>2</sub>, 2.99, 3.00 mg H<sub>2</sub>O.

$C_{15}H_{18}O_2$ (230.1).	Ber. C 78.22,	H 7.88.	
	Gef. „ 78.01, 77.82, „	8.29, 7.95.	

Im Gegensatz zur Säure ist der Methylester an der Luft nicht unbegrenzt haltbar. Im Laufe von Wochen findet unter Farbaufhellung Autoxydation statt.

### 6) $\alpha$ -Oxy-descrocin-diäthylester (VII) (Hexadecaheptaen-(2.4.6.8.10.12.14)-ol-(2)-disäure-diäthylester, Oxalo-tetradecahexaensäure-diäthylester).

4.0 g Kaliumpulver werden in 50 ccm absol. Äther unter Stickstoff mit 14 g absol. wasserfreiem Alkohol in Kaliumalkoholat verwandelt. Hierzu gibt man 7.5 g Oxalsäure-diäthylester und 10 Min. später die frisch bereitete, warme Lösung (etwa 50<sup>0</sup>) von 2.0 g Tetradecahexaensäure-methylester in 150 ccm absol. Pyridin. Das Reaktionsgemisch färbt sich im ersten Augenblick olivbraun, um innerhalb weniger Minuten tief blauviolett zu werden. Nach 2—3 Tagen verdünnt man mit 1 l Äther und zersetzt mit 1.5 l 2-n. Schwefelsäure, wobei die Ätherschicht unter Abscheidung von schwarzen Flocken rote Farbe annimmt. Nach Ablassen der Säure nutsch man die schwarzen Flocken (0.7 g) ab und wäscht die Ätherschicht noch 3-mal mit 1-n. Schwefelsäure und 3-mal mit Wasser. Die noch feuchte Ätherlösung saugt man durch 2 Säulen von Calciumcarbonat (Merck, rein, gefällt) von je 22 cm Höhe und 7 cm Durchmesser. Beim Entwickeln des Chromatogramms mit Äther wandert eine ockergelbe Zone

ins Filtrat, während rötlich-braune Verunreinigungen in den oberen 2 Dritteln der Säulen haften bleiben. Den gesuchten Oxalo-ester erhält man durch Verdampfen des Filtrats im Vak. und Umkrystallisieren des Rückstandes aus 20—30 ccm Essigester oder Chloroform. Ausb. 300—400 mg. Zur Analyse wurden 50 mg nochmals aus 20 ccm Essigester umgeschieden, wobei wir 44 mg sternförmig angeordnete breite Stäbchen von hell kupferroter Farbe und starkem Metallglanz erhielten. Schmp. 190—191° (k. Th.). Getrocknet wurde im Hochvakuum bei 110° über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

4.054, 4.015 mg Sbst.: 10.39, 10.26 mg CO<sub>2</sub>, 2.575, 2.545 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub> (344.2). Ber. C 69.75, H 7.03.

Gef. „, 69.90, 69.69, „, 7.10, 7.09.

In Alkohol und Äther ist die Substanz sehr wenig, in Benzol etwas besser löslich. In verd. Natronlauge löst sich der Oxaloester im ersten Augenblick violettrot, nach kurzer Zeit hellt sich die Farbe nach orangerot auf. Im Gegensatz zu den niedrigen Vinylhomologen ist die Substanz an der Luft sehr beständig.

Absorptionsbanden (Gittermeß-Spektroskop Löwe-Schumm, mit Kupferoxyd-ammoniak-Filter):

Schwefelkohlenstoff .....	471	442 m $\mu$
Chloroform .....	456	428 m $\mu$
Benzol .....	456	429 m $\mu$
Äther .....	445	(417) m $\mu$
Methanol .....	kontinuierl. Endabsorption	

In konz. Schwefelsäure löst sich der  $\alpha$ -Oxy-descrocetin-diäthylester mit tief preußisch-blauer Farbe, die mehrere Stunden bestehen bleibt.

#### 7) $\alpha$ -Acetoxy-descrocetin-diäthylester (VIII) (Hexadecaheptaen-(2.4.6.8.10.12.14)-acetoxy-(2)-disäure-diäthylester).

250 mg Oxalo-tetradecahexaensäure-diäthylester werden mit 30 ccm Essigsäure-anhydrid unter Stickstoff auf dem Wasserbade erhitzt, wobei alles langsam mit roter Farbe in Lösung geht. Nach  $\frac{3}{4}$  Stdn. verdampft man im Vak. und krystallisiert den Rückstand aus Benzol-Benzin 1:1 um. Ausb. 160 mg. Zur Analyse wurde 2-mal aus heißem Butanol umkrystallisiert, wobei wir braunstichig rote, geschwungene Blättchen vom Schmp. 167° (k. Th.) erhielten.

3.756, 3.990 mg Sbst.: 9.38, 9.96 mg CO<sub>2</sub>, 2.295, 2.41 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub> (386.2). Ber. C 68.36, H 6.79.

Gef. „, 68.11, 68.08, „, 6.83, 6.76.

Gut löslich in Chloroform und Benzol, mäßig in Äther, sehr wenig in Alkohol und Benzin.

Absorptionsbanden (Löwe-Schumm; Kupferoxyd-ammoniak):

Schwefelkohlenstoff .....	460	432 m $\mu$
Chloroform .....	448	421 m $\mu$
Benzol .....	448	422 m $\mu$
Äther .....	434	(409) m $\mu$
Methanol .....	(442)	unscharf

## 8) Des-dihydro-crocetin-diäthylester (X).

140 mg  $\alpha$ -Acetoxy-descrocetin-diäthylester werden in einem Gemisch von 40 ccm Benzol und 100 ccm Äther gelöst und mit 5 g aktiviertem Aluminiumamalgam unter tropfenweisem Zusatz von Wasser reduziert. Durch ständige spektroskopische Verfolgung stellt man fest, wann die charakteristischen Absorptionsbanden der Ausgangssubstanz eben verschwunden sind. Je nach der Aktivität des Amalgams ist dies nach 5 bis 10 Min. der Fall. Man unterbricht dann sofort die Hydrierung durch Abwaschen, wäscht das Aluminium mit wenig Äther nach und engt im Vak. auf ein kleines Volumen ein, wobei der Des-dihydro-ester in hell schwefelgelben, sechseckigen, dünnen, glänzenden Blättchen auskrystallisiert. Ausb. 99 mg. Zur Analyse wurde aus Benzol-Äther umkrystallisiert, wobei lange, dünne, abgeschrägte Prismen vom Schmp. 163—165° (k. Th.) erhalten wurden.

3.860, 3.845 mg Sbst.: 10.30, 10.24 mg CO<sub>2</sub>, 2.79, 2.74 mg H<sub>2</sub>O. — 1.161 mg Sbst. in 2.0 ccm Eisessig-Dekalin 1:1 und 9.5 mg PtO<sub>2</sub> nach 10 Min. Endwert.

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub> (330.2). Ber. C 72.68, H 7.94,  $\left| \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right. \text{ 6.00.}$   
Gef. „ 72.77, 72.63, „ 8.08, 7.97,  $\left| \text{---} \right. \text{ 5.82.}$

## 9) Des-crocetin-diäthylester (XI) (Tetradecaheptaen-(1.3.5.7.9.11.13)-dicarbonsäure-(1.14)-diäthylester).

90 mg Des-dihydro-crocetin-diäthylester werden in 20 ccm Pyridin gelöst und 0.5 ccm 10-proz. Natriumäthylat-Lösung zugegeben, wobei sofort Farbumschlag nach tiefem Blau eintritt. Beim Umschütteln unter Zutritt von Luft hellt sich die Farbe über Dunkelgrün (Mischfarbe) im Laufe einiger Minuten nach Rot auf. Man verdünnt dann mit 200 ccm Chloroform, wäscht mehrmals mit 2-n.Schwefelsäure und Wasser und chromatographiert die getrocknete Chloroformlösung an Aluminiumoxyd (Höhe der Säule 10 cm, Durchmesser 2.5 cm). Beim Entwickeln mit Chloroform wandert der Des-crocetin-diäthylester als orangegelbe Zone langsam ins Filtrat, während Nebenprodukte im obersten Teil der Säule als orangefarbiger Ring hängen bleiben. Man verdampft das Filtrat im Vak. und krystallisiert den Rückstand aus 10 ccm Eisessig um. Man erhält 21 mg orangefarbige, stark metallglänzende, rhombische Blättchen vom Schmp. 217° (k. Th.), die unter gekreuzten Nicols gerade auslöschen.

3.765 mg Sbst.: 10.065 mg CO<sub>2</sub>, 2.52 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> (328.2). Ber. C 73.12, H 7.37. Gef. C 72.87, H 7.49.

Der Diäthylester ist gut löslich in Pyridin und Chloroform, ziemlich gut in heißem Eisessig, in den übrigen organischen Lösungsmitteln nur sehr wenig. Mit konz. Schwefelsäure gibt er eine preußisch-blaue Lösung, die nach einiger Zeit violettstichig wird und schließlich verblaßt.

## Absorptionsbanden (Löwe-Schumm, Kupferoxyd-ammoniak):

Schwefelkohlenstoff .....	457	429 $\mu$
Pyridin .....	450	425 $\mu$
Chloroform .....	444	418 $\mu$
Benzol .....	443	417 $\mu$
Äther .....	431	410 $\mu$
Benzin (Sdp. 70—80°) .....	430	409 $\mu$
Absol. Alkohol .....	(439)	unscharf

## 10) Des-crocetin-dimethylester (Tetradecaheptaen-(1.3.5.7.9.11.13)-dicarbonsäure-(1.14)-dimethylester).

Bevor uns der ungewöhnliche Verlauf der Amalgam-Hydrierung bekannt war, behandelten wir das rohe Hydrierungsprodukt des  $\alpha$ -Acetoxidescrocetin-diäthylesters (200 mg) in 20 ccm Benzol-Methanol 1:1 mit dem gleichen Volumen 25-proz. methanol. Kalilauge. Dabei färbte sich die Lösung tief braun und ließ im Eisschrank (24 Stdn.) einen voluminösen braunen Niederschlag ausfallen. Dieser wurde nach dem Absaugen mit Methanol gewaschen und 4-mal mit je 75 ccm Chloroform ausgekocht. Der erste Auszug enthielt fast den ganzen gebildeten Des-crocetin-dimethylester, der letzte war nahezu farblos. Die vereinigten Chloroformlösungen wurden an Aluminiumoxyd (10 cm Höhe) chromatographiert. Beim Entwickeln mit Chloroform blieb oben eine schmale braune Zone hängen, während der Dimethylester als orangegelbe, scharf begrenzte Zone ins Filtrat wanderte. Durch Verdampfen und Umkrystallisieren aus 10 ccm Eisessig erhielten wir 14 mg in orangeroten, stark glänzenden Blättchen vom Schmp. 230°. Die Wiederholung der Krystallisation lieferte 12 mg vom bereits konstanten Schmp. 236° (Berl., k. Th., evak. Röhrrchen). Im offenen Röhrrchen zersetzt sich der Dimethylester unter Farbaufhellung von etwa 225° ab. In seinen Eigenschaften, auch Farbreaktionen, gleicht er dem Diäthylester, doch ist er in den meisten Lösungsmitteln erheblich weniger löslich als dieser.

3.450, 3.335 mg Sbst.: 9.08, 8.79 mg CO<sub>2</sub>, 2.15, 2.07 mg H<sub>2</sub>O. — 1.589 mg Sbst. in 2.0 ccm Eisessig-Dekalin 1:1 mit 8.0 mg PtO<sub>2</sub>, Endwert nach 50 Min.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (300.2). Ber. C 71.93, H 6.71,  $\left\{ \begin{array}{l} = 7.00. \\ \text{Gef. „ 71.79, 71.92, „ 6.97, 6.94, } \end{array} \right.$

Die Absorptionsbanden stimmen mit denjenigen des Diäthylesters genau überein.

## 11) Des-crocetin (XII).

50 mg Des-crocetin-diäthylester werden in 50 ccm kochendem Dioxan gelöst und mit 10 ccm 10-proz. methanol. Kalilauge versetzt. Nach kurzer Zeit trübt sich die Lösung, und das Kaliumsalz fällt als gelber flockiger Niederschlag aus. Nach 4-stdg. Stehenlassen bei 37° wird abzentrifugiert, der Niederschlag mit 2-n.Salzsäure angerührt, wobei er orangerote Farbe annimmt und 4-mal in der Zentrifuge mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen krystallisiert man aus Pyridin um. Ziegelrote rechteckige Täfelchen. Ausb. 12 mg. Beim Erhitzen zersetzt sich die Dicarbonsäure oberhalb von 300° allmählich ohne zu schmelzen. Getrocknet wurde bei 130° (0.001 mm).

3.530 mg Sbst.: 9.155 mg CO<sub>2</sub>, 2.05 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (272.1). Ber. C 70.56, H 5.93. Gef. C 70.73, H 6.26.

Nur in Pyridin und ähnlichen Basen ist das Des-crocetin einigermaßen löslich. Auch wässrige Alkalien nehmen gar nichts auf. Die in Pyridin beobachteten Absorptionsbanden (448 und 420 m $\mu$ ) sind 2 m $\mu$  kurzweiliger als die des Dimethyl- und Diäthylesters. Konz. Schwefelsäure: preußisch-blau.