

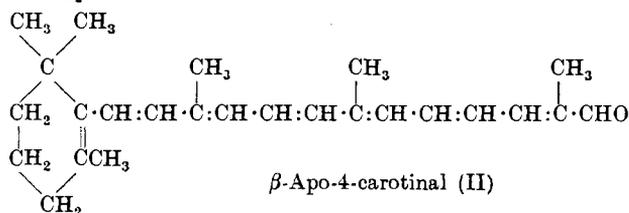
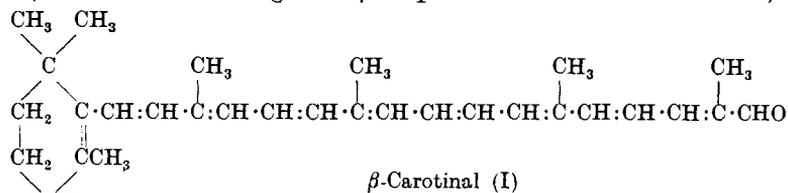
132.  $\beta$ -Apo-4-carotinal, ein weiteres Abbauprodukt des  $\beta$ -Carotins

von P. Karrer, U. Solmssen und W. Gugelmann.

(19. VIII. 37.)

Wir haben kürzlich<sup>1)</sup> ein neues Abbauprodukt des  $\beta$ -Carotins,  $\beta$ -Carotinal, beschrieben, dem die Formel I zukommt. In jener Mitteilung war auch auf verschiedene andere Pigmente hingewiesen worden, die sich neben  $\beta$ -Carotinal beim Abbau des  $\beta$ -Carotins mit Kaliumpermanganat bilden; ihre Menge ist indessen gering, und ihre nähere Untersuchung erfordert daher die Verarbeitung grösserer Quantitäten  $\beta$ -Carotin.

Unterhalb des  $\beta$ -Carotinals liegt im Calciumhydroxyd-chromatogramm, das zur Trennung der verschiedenen Oxydationsprodukte diente, ein Pigment, das wir als gut krystallisiertes Oxim und Semi-carbazon isoliert haben. Die freie Verbindung, die wie  $\beta$ -Carotinal ein Aldehyd ist, wurde noch nicht in krystallisierter Form erhalten. In ihr liegt ein niederes Homologe des  $\beta$ -Carotinals vor, das 2 Doppelbindungen bzw. 5 C-Atome weniger als  $\beta$ -Carotinal enthält (Formel II). Die Verbindung soll  $\beta$ -Apo-4-carotinal heissen<sup>2)</sup>.



<sup>1)</sup> P. Karrer, U. Solmssen, *Helv.* **20**, 682 (1937).

<sup>2)</sup> Durch stufenweise Oxydation der verschiedensten Carotinoide werden in nächster Zeit eine grosse Zahl neuer aldehydischer Spaltstücke bekannt werden. Bei ihrer Benennung werden wir stets so vorgehen, dass das Carotinoid, das oxydiert wurde, den Grundnamen für den neuen Aldehyd liefert (Carotinal, Norbixinal usw.). Die Verkürzung der Kette wird durch die Vorsilbe „Apo-“ zum Ausdruck kommen; fand die Oxydation zum Aldehyd an einer äussersten Doppelbindung des Carotinoids statt, so wird der gebildete Aldehyd als Apo-1-... bezeichnet (z. B. Apo-1-norbixinal); liegt ein Aldehyd vor, der durch Oxydation der zweitletzten Doppelbindung entstand, so soll er Apo-2-... heissen (z. B. Apo-2-norbixinal) usw.

Das in dieser Abhandlung beschriebene neue Oxydationsprodukt des  $\beta$ -Carotins muss daher mit dem Namen  $\beta$ -Apo-4-carotinal belegt werden, und das früher als Carotinal bezeichnete wäre nach der neuen Nomenklatur  $\beta$ -Apo-2-carotinal zu benennen.

$\beta$ -Apo-4-carotinal besitzt sowohl in Schwefelkohlenstoff wie in Petroläther ziemlich breite und unscharfe Absorptionsbanden, deren Maxima in Schwefelkohlenstoff bei ca. 460 m $\mu$ , in Petroläther bei 442 m $\mu$  liegen.

Das Oxim krystallisiert in rhombischen, teilweise zu Drusen vereinigten Blättchen mit starkem Oberflächenglanz; sie sehen makroskopisch orange aus. Smp. 165°. Absorptionsmaximum in Petroläther bei 408 m $\mu$ , in Alkohol bei 409 m $\mu$  (vgl. die Absorptionsspektren Fig. 1 und 2), in Schwefelkohlenstoff bei ca. 456 m $\mu$  (etwas unscharf).

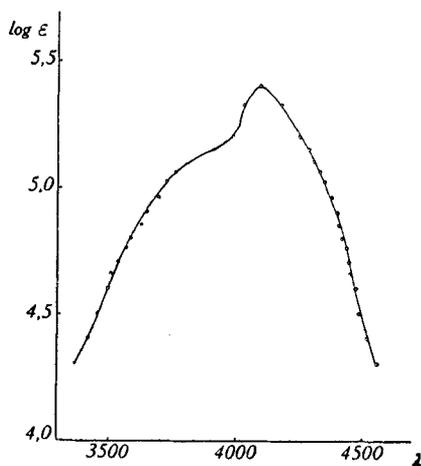


Fig. 1.  
 $\beta$ -Apo-4-carotinal in Petroläther  
 $c = 4,58 \times 10^{-6}$  g/cm<sup>3</sup>.

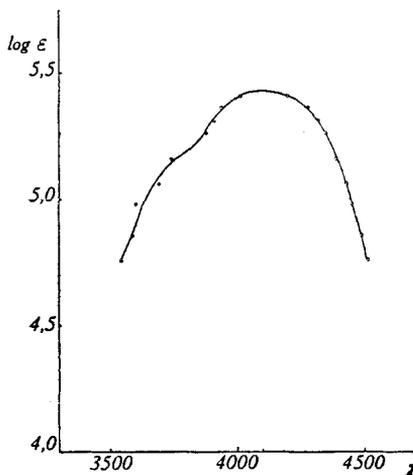


Fig. 2.  
 $\beta$ -Apo-4-carotinal in Äthylalkohol  
 $c = 5,19 \times 10^{-7}$  g/cm<sup>3</sup>.

$\beta$ -Apo-4-carotinal-semicarbazon krystallisiert aus Alkohol in karminroten Kryställchen, die bei ca. 214° sintern und bei 217° unter Zersetzung schmelzen. In Schwefelkohlenstoff weist das Absorptionsspektrum der Substanz eine Absorptionsbande mit Maximum 474 m $\mu$  auf, in Alkohol liegt das Maximum der ziemlich breiten Bande bei 445 m $\mu$ .

Den zwischen  $\beta$ -Carotinal und  $\beta$ -Apo-4-carotinal liegenden Aldehyd mit 8 Doppelbindungen konnten wir unter den Oxydationsprodukten des  $\beta$ -Carotins bisher nicht auffinden. Doch scheint eine entsprechende Verbindung (Apo-3-zeaxanthinal, Formel IV), die sich von ihr nur durch die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe unterscheidet, aus Zeaxanthin bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat gebildet zu werden, und zwar neben dem früher schon kurz erwähnten<sup>1)</sup> „Apo-2-zeaxanthinal“ (III), das mit Zechmeister's Citraurin identisch

<sup>1)</sup> Helv. 20, 685 (Anmerkung 1) (1937).



letzteres und lässt sich, mit diesem gemischt, durch chromatographische Analyse leicht wieder von ihm trennen. Die Verbindung stimmt in ihren Eigenschaften mit pseudo- $\alpha$ -Carotin überein, welches *Gillam* und *El Ridi*<sup>1)</sup> durch wiederholte Chromatographierung des  $\beta$ -Carotins aus diesem erhielten (Schmelzpunkt des pseudo- $\alpha$ -Carotins nach *Gillam* und *El Ridi* 166°). Es ist anzunehmen, dass das von uns isolierte Pigment seine Entstehung einer ähnlichen Isomerisierung des verwendeten  $\beta$ -Carotins verdankt.

Die partielle Oxydation der Carotinoide mit Kaliumpermanganat scheint eine ausserordentlich fruchtbare Methode zu werden, um aus ihnen Abbauprodukte aldehydischer Natur darzustellen. Soweit unsere bisherigen Vorversuche reichen, lässt sich das Verfahren auf die meisten Carotinoide mit Erfolg anwenden, und wir beabsichtigen, alle genügend zugänglichen Polyene in dieser Richtung zu untersuchen.

### Experimenteller Teil.

#### *$\beta$ -Apo-4-carotinal.*

Die gesammelten Elutionen der Chromatogrammzonen IV, V und VI (siehe *Helv.* **20**, 688 (1937)) wurden zusammen nochmals im Calciumhydroxyd-chromatogramm getrennt. Da diese Pigmente aber an Calciumhydroxyd wenig haften, wurde eine weitere chromatographische Analyse in der Aluminiumoxydsäule vorgenommen, wobei als Lösungs- und Waschflüssigkeit eine Mischung von 9 Teilen Petroläther und 1 Teil Benzol diente. Aus der Adsorptionszone V wurde nach der Elution ein roter Rückstand erhalten, den wir noch nicht zur Krystallisation bringen konnten, aus dem sich jedoch leicht das schön krystallisierte Oxim und das ebensogut krystallisierte Semicarbazon bereiten liessen. Die Verbindung ist das  $\beta$ -Apo-4-carotinal. Das chromatographisch einheitliche Präparat zeigte folgende Absorptionsmaxima:

in CS<sub>2</sub> ca. 460 m $\mu$  (unscharf)  
in Petroläther ca. 442 m $\mu$  (unscharf)

#### *$\beta$ -Apo-4-carotinal-oxim.*

Zur Herstellung des Oxims wurde  $\beta$ -Apo-4-carotinal in Äthanol gelöst, hierzu eine Lösung von freiem Hydroxylamin in Äthanol gefügt und die Mischung 2 Stunden unter Stickstoff auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Zugabe von wenig Wasser fiel das Oxim als Rohprodukt aus. Es wurde abgenutscht, mit Wasser gewaschen und aus heissem Methanol umkrystallisiert. Rhombische Blättchen, teilweise zu Drusen vereinigt. Smp. 165°. Absorptionsmaxima siehe vorstehend.

C <sub>25</sub> H <sub>35</sub> ON	Ber. C	82,12	H	9,66%
	Gef. „	81,74	„	9,57%

<sup>1)</sup> *Bioch. J.* **30**, 1735 (1936).

*β-Apo-4-carotinal-semicarbazon.*

50 mg *β-Apo-4-carotinal* werden in 5 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol gelöst. Dazu fügte man die Lösung von 150 mg freiem Semicarbazid in 5 cm<sup>3</sup> Äthanol (bereitet durch Auflösen von 225 mg Semicarbazidhydrochlorid in einigen Tropfen Wasser, Zusetzen einer Lösung von 280 mg krystallwasserhaltigem Natriumacetat in 4 cm<sup>3</sup> Äthanol und Abfiltrieren von ausgeschiedenem Kochsalz). Schon nach wenigen Minuten scheidet sich aus dem Reaktionsgemisch ein Niederschlag ab. Zur Vervollständigung des Umsatzes wird die Mischung eine halbe Stunde auf dem Wasserbad unter Einleiten von Stickstoff erwärmt, sodann im Eisschrank abkühlen gelassen, das ausgefallene Semicarbazon abgenutscht, mit Wasser gewaschen und aus Äthanol umkrystallisiert.

Karminrotes Krystallpulver. Smp. 217<sup>0</sup> unter Zersetzung (Sintern ab 214<sup>0</sup>). Absorptionsspektren siehe Einleitung.

C <sub>28</sub> H <sub>37</sub> ON <sub>3</sub>	Ber. C 76,58	H 9,18%
	Gef. „ 76,59	„ 9,10%

*pseudo-α-Carotin.*

Die Adsorptionszone VI<sup>1)</sup> gab nach mehrfacher Adsorption einen Farbstoff, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 169—170<sup>0</sup> schmolz.

Absorptionsspektren in CS <sub>2</sub>	511	479 mμ
	in Alkohol	480
C <sub>40</sub> H <sub>56</sub>	Ber. C 89,48	H 10,52%
	Gef. „ 89,19	„ 10,42%

Chemisches Institut der Universität, Zürich.

**133. Zur Kenntnis der 1-Amino-2-methyl-naphtalin-4-sulfosäure**

von Hans Eduard Fierz-David und Emil Mannhart.

(20. VIII. 37.)

2-Methyl-1-amino-naphtalin (2-Methyl-1-naphtylamin) ist seit langer Zeit bekannt und Derivate davon sind in verschiedenen Arbeiten beschrieben worden. Seit einigen Jahren wird nun 2-Methyl-naphtalin billig angeboten, und es schien interessant, einige Azofarbstoffe aus diesem Ausgangsmaterial herzustellen und deren Eigenschaften zu studieren. Wir wählten die leicht zugängliche, noch nicht beschriebene 2-Methyl-naphtionsäure als Azokomponente und stellten daraus einige Monoazofarbstoffe dar, die wir mit den nicht

<sup>1)</sup> Helv. **20**, 688 (1937).