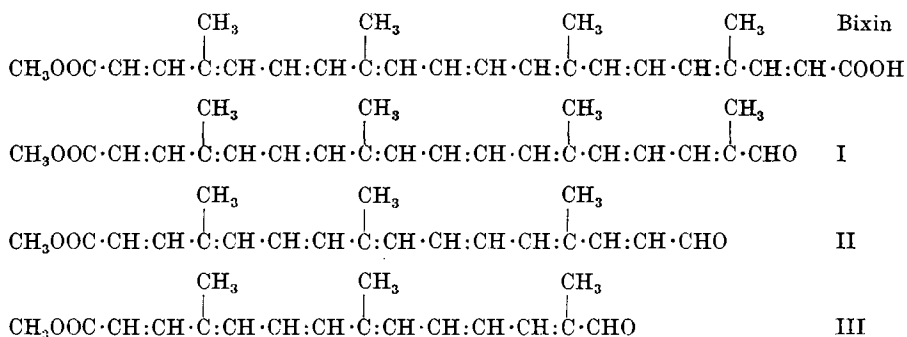


**170. Stufenweiser Abbau des labilen und stabilen Bixins.
Zur Stereochemie der Carotinoide**

von P. Karrer und U. Solmssen.

(4. X. 37.)

Beim gemässigten Abbau des β -Carotins ist es kürzlich gelungen¹⁾, zwei Aldehyde, β -Apo-2-carotinal und β -Apo-4-carotinal zu fassen. In ähnlicher Weise gelingt es, labiles Bixin stufenweise abzubauen. Wir haben dabei bisher die Aldehyde I, II und III erhalten, die entsprechend der früher vorgeschlagenen Nomenklatur²⁾ als Apo-1-norbixinal-methylester (labile Form), Apo-2-norbixinal-methylester (labil) und Apo-3-norbixinal-methylester zu bezeichnen sind.



Apo-1-norbixinal-methylester (I) und Apo-3-norbixinal-methylester (III) bilden sich beim Oxydationsvorgang in bedeutend grösserer Menge als Apo-2-norbixinal-methylester. Für die präparative Darstellung der beiden kürzeren Aldehyde (II und III) empfiehlt es sich, vom Bixin-methylester statt vom Bixin auszugehen, während Apo-1-norbixinal-methylester (I) aus Bixin selbst entstand. Das Mengenverhältnis der drei Abbauprodukte hängt natürlich stark von den äusseren Bedingungen der Oxydation ab und ist auch bei Einhaltung möglichst gleichartiger Umstände gewissen Schwankungen unterworfen. Apo-1-norbixinal-methylester konnte in 5—7-proz., Apo-3-norbixinal-methylester in 1 bis 2-proz. Ausbeute gefasst werden, während der mittlere Aldehyd, wie erwähnt, in kleiner Menge entsteht.

Alle 3 Aldehyde bilden Oxime und Semicarbazone. Apo-1- und Apo-3-norbixinal-methylester krystallisieren prachtvoll, während

¹⁾ Helv. **20**, 682, 1020 (1937).

²⁾ Helv. **20**, 1020, Fussnote 2 (1937).

Apo-2-norbixinal-methylester infolge der geringen, bisher erhaltenen Mengen noch nicht zur Krystallisation gebracht wurde. Makroskopisch betrachtet, erscheinen die Krystalle des Apo-1-norbixinal-methylesters rotbraun (in der Farbe denjenigen von Violaxanthin, Bixin-methylester und Capsanthol ähnlich), Apo-3-norbixinal-methylester besitzt etwas hellere, im Chromatogramm auf Calciumhydroxyd sogar hellgelbe, Farbe. Über Schmelzpunkt sowie Absorptionsspektren der drei Bixinabkömmlinge und ihrer Derivate orientiert die Tabelle 1:

Tabelle 1.

	Apo-1-norbixinal-methylester, labile Form	Apo-2-norbixinal-methylester labile Form	Apo-3-norbixinal-methylester
Schmelzpunkt	156°		147°
Schmelzpunkt der Oxime . . .	186°		188°
Schmelzpunkt der Semicarbazone	ca. 225°		215°
Reaktion der ätherischen Lösung mit rauchender wässriger Salzsäure	im ersten Moment blau, dann rosa, schliesslich braun		Keine Farbreaktion
Absorptionsmaximum in CS ₂ . .	505 475 m μ	479,5 449 m μ	455 427 m μ
— in Petroläther	470 441 m μ	446,5 421 m μ	425 m μ
— in Alkohol	ca. 484 m μ	breite Bande	ca. 440 m μ
— der Semicarbazone in CS ₂ .	515 487 m μ	488,5 458 m μ	472 443 m μ
— der Semicarbazone in Alkohol	487 460 m μ	465,5 m μ (2. Bd. unscharf)	449 m μ
— der Oxime in CS ₂	501 470 m μ	478 449 m μ	458 428 m μ
— der Oxime in Äthanol. . .	479 448 m μ	456 m μ (2. Bd. unscharf)	unscharf
— der Oxime in Petroläther .		447 (2. Bd. schlecht zusehen)	428 405 m μ

Durch Verseifung der Apo-norbixinal-methylester mit alkoholischer Lauge bilden sich die entsprechenden Apo-norbixinale.

Der Abbau des labilen Bixins zu den Apo-norbixinal-methylestern schien uns einen Weg zur Aufklärung der Isomerie, die zwischen labilem und stabilem Bixin besteht, zu weisen. Daher haben wir auch das stabile Bixin dem stufenweisen Abbau durch Permanganat unterworfen. Hierbei entstand Apo-3-norbixinal-methylester (Formel III), der mit dem aus labilem Bixin erhaltenen in allen Eigenschaften übereinstimmt; auch ihre Oxime sind identisch.

Ferner bildete sich als Hauptprodukt ein Apo-1-norbixinal-methylester, der aber von dem aus labilem Bixin gewon-

nenen Apo-1-norbixinal-methylester völlig verschieden ist. Diese beiden Verbindungen stehen im selben Verhältnis zu einander wie labiles und stabiles Bixin, d. h. sie sind cis-trans-Isomere. Der Beweis liegt darin, dass sich labiler Apo-1-norbixinal-methylester (aus labilem Bixin) durch Jod in den stabilen Apo-1-norbixinal-methylester (aus stabilem Bixin) umlagern lässt; beim labilen Bixin haben wir die analoge Umlagerung vor längerer Zeit¹⁾ beschrieben.

Tabelle 2.

	labiler Apo-1-norbixinal-methylester	stabiler Apo-1-norbixinal-methylester
Schmelzpunkt	156°	167°
krystallisiert in	Blättchen	schmalen Prismen
Absorptionsmaximum in CS ₂	505 475 m μ	509 478 m μ
— in C ₂ H ₅ OH	ca. 484 m μ (unscharf)	487 456 m μ
— in Petroläther	470 441 m μ	472.5 445 m μ
— der Oxime in CS ₂	501 470 m μ	509 478 m μ
— der Oxime in C ₂ H ₅ OH	479 448 m μ	483 452 m μ
— der Oxime in Petroläther.	472 444,5 m μ	475 446 m μ

Als drittes Oxydationsprodukt entstand aus stabilem Bixin in sehr kleinem Betrag ein Apo-2-norbixinal-methylester (Formel II), den wir infolge der ungenügenden, zur Verfügung stehenden Menge bisher nicht in krystalliner Form isolieren konnten. Trotzdem lässt sich aus dem Vergleich der Absorptionsspektren der beiden Apo-2-norbixinal-methylester aus labilem und aus stabilem Bixin die sichere Schlussfolgerung ziehen, dass die beiden Verbindungen verschieden sind. Die Absorptionsmaxima des Apo-2-norbixinal-methyl-esters aus stabilem Bixin liegen 3 bis 4 m μ langwelliger als diejenigen der Verbindung aus labilem Bixin und ungefähr gleich grosse Unterschiede finden sich auch bei den Oximen und Semicarbazonen der beiden Aldehyde. Bei der Einwirkung von Jod auf den in Essigester gelösten labilen Apo-2-norbixinal-methylester werden die Schwerpunkte der Absorption um 3—4 m μ nach dem Langwelligen verlagert, d. h. es entsteht der stabile Apo-2-norbixinal-methylester (Tabelle 3).

Aus der Tatsache, dass die Apo-1-norbixinal-methylester und Apo-2-norbixinal-methylester aus labilem und stabilem Bixin verschieden, die Apo-3-norbixinal-methylester aber identisch sind, geht hervor, dass die Isomerie der beiden Bixine höchst wahrscheinlich auf verschiedener konfigurativer Ausbildung an derjenigen

¹⁾ Karrer, Helfenstein, Widmer, van Itallie, Helv. 12, 741 (1929).

Es muss auffallen, dass bei der Oxydation der beiden Bixine durch Permanganat der Abbau ganz oder überwiegend an demjenigen Ende der Molekel beginnt, das die freie Carboxylgruppe enthält; a priori wäre ein Abbau vom veresterten Ende aus ebenso wahrscheinlich. Den Aldehyd-carbonsäuren, die in letzterem Fall entstehen müssten, sind wir jedoch bisher nicht begegnet; vielleicht sind sie in kleinen Mengen in jenen Pigmentanteilen vorhanden, die im Chromatogramm zuoberst in der Röhre liegen.

Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass der stufenweise Abbau der Carotinoide mit Permanganat auch zur Beurteilung stereochemischer Fragen bei Polyenen geeignet sein kann. Die Isomerie von labilem und stabilem Crocetin soll in analoger Weise studiert werden. Ferner hoffen wir, auf diesem Wege auch in konstitutionell noch nicht völlig aufgeklärte Polyene nähere Einblicke zu gewinnen.

Die auffallende Erscheinung, dass bei der stufenweisen Oxydation der Carotinoide mit Kaliumpermanganat stets Aldehyde erhalten werden, während einfache Aldehyde sich durch besondere Empfindlichkeit gegenüber diesem Oxydationsmittel auszeichnen, lässt die Frage nach der Ursache dieses abweichenden Verhaltens entstehen. Man ist wohl berechtigt, anzunehmen, dass die Oxydation der Aldehyde zu Carbonsäuren bei Gegenwart von Wasser entsprechend den Vorstellungen von *H. Wieland* stets über die Aldehydhydrate erfolgt. Wenn die Aldehydgruppe der Polyenaldehyde der Oxydation so bedeutenden Widerstand entgegenzusetzen vermag, so dürfte daher der Grund darin zu suchen sein, dass sie in geringerem Mass zur Hydratbildung neigt als diejenige einfacher Aldehyde. Dieses geringere Bindungsvermögen für Wasser wird darauf beruhen, dass das Aldehyd-Kohlenstoffatom im Polyenaldehyd weniger „elektronensuchend“ ist als in anderen Aldehyden, so dass die negativen Hydroxylionen des Wassers nicht an dieses C-Atom herantreten; dadurch ist die Aldehydhydratbildung vereitelt.

Über die Ursache des verminderten „elektronensuchenden“, d. h. stärker negativ ausgeprägten Charakters des Aldehyd-Kohlenstoffatoms in Polyenen kann man sich vielleicht folgendes Bild machen. Nach *Lennard-Jones*¹⁾ zeigen theoretische Untersuchungen, dass es in kurzen Ketten von Polyenen 2 Arten von Kohlenstoffbindungen gibt: eine, die etwas länger ist als eine gewöhnliche Doppelbindung und eine andere, die gegenüber einer einfachen Bindung etwas gekürzt erscheint. In langen Polyenkette nähern sich aber die beiden Entfernungstypen dem Wert 1,38 Å. Darnach entspräche die Elektronenverteilung in einer längeren Polyenkette nicht genau der wechselnden Folge von „einfacher“ und „doppelter“

¹⁾ Proc. Roy. Soc. (London) [A] **158**, 280 (1936).

Kohlenstoffbindung, sondern die Elektronenanordnung ist über die ganze Kette mehr oder weniger gleichmässig verteilt („verschmiert“). Unter diesen Umständen muss dem endständigen C-Atom der Kette gegenüber dem Normalzustand ein Elektronenüberschuss zufallen; denkt man sich beispielsweise in rein schematischer Weise sämtliche Elektronen, die zur Bindung der C-Atome zur Verfügung stehen, gleichmässig auf die ganze Kette verteilt, so würden für jede Bindung, also auch für diejenige des endständigen Aldehyd-C-Atoms, drei Elektronen zur Verfügung stehen. Unter dem Einfluss dieses Elektronenüberschusses muss das Aldehyd-Kohlenstoffatom seine „elektronensuchenden“ Eigenschaften weitgehend eingebüsst haben und wird daher auch geringe Neigung zur Anlagerung des OH' besitzen.

Experimenteller Teil.

Oxydation von labilem Bixin-methylester.

5 g labiler Bixin-methylester wurden in Ansätzen von 100 mg folgendermassen oxydiert: In einer 100 cm³ Glasstöpselflasche wurde die Lösung von 100 mg labilem Bixin-methylester in 40 cm³ reinstem Benzol mit 55 cm³ einer Lösung von 12,5 g Kaliumpermanganat und 32 g Natriumbicarbonat in 1000 cm³ Wasser (entsprechend 22 Mol Sauerstoff) 1 Stunde lang auf der Maschine geschüttelt. Die vereinigten Ansätze filtrierte man zwecks Entfernung des gebildeten Braunsteins durch eine grosse Nutsche, trennte hierauf im Scheidetrichter die Benzolschicht von der wässrigen Schicht, filtrierte und dampfte im Vakuum auf einige cm³ ein. Sodann wurde die Lösung in zwei mit Calciumhydroxyd gefüllten Röhren (60 × 4 cm) chromatographiert und durch Nachwaschen mit einem Gemisch von gleichen Teilen Benzol und Petroläther das Chromatogramm entwickelt. Es bildeten sich drei Zonen:

	Abs. in Schwefelkohlenstoff		
A orange	520	486	454 m μ
B gelb	480	450	m μ
C hellgelb.	455	427	m μ

Das Eluat aus Zone A lieferte nach dem Eindampfen im Vakuum einen Rückstand, der aus Äther/Methanol, dann nochmals aus Chloroform/Methanol umkrystallisiert wurde. Makroskopisch betrachtet, zeigten die Krystalle das Aussehen des Ausgangsmaterials, des labilen Bixin-methylesters. Smp. 155°.

Absorptionsspektren: in Schwefelkohlenstoff	520	486	454 m μ
Chloroform	503	470	m μ
Äthanol	494	461	m μ
C ₂₈ H ₃₂ O ₄ Ber. C 76,41 H 7,91%			
Gef. „ 76,53 „ 8,19%			

Auf Grund der physikalischen Eigenschaften und Analysendaten handelt es sich um unverändertes Ausgangsmaterial.

Aus Zone B konnte nach nochmaliger Adsorption an Calciumhydroxyd ein Farbstoff eluiert werden, der folgende Absorptionsmaxima zeigte:

in Schwefelkohlenstoff	479,5	449 m μ
in Äthanol	unscharfe, breite Bande	
in Petroläther	446,5	421 m μ

Die Substanz liess sich bisher nicht in krystallisierter Form erhalten, weil sie in zu geringer Menge vorlag. Die alkoholische Lösung wurde mit Semicarbazid zur Reaktion gebracht, wobei sich die Absorptionsspektren veränderten; sie lagen nun folgendermassen:

in Schwefelkohlenstoff	488,5	458 m μ
in Äthanol	465,5 m μ	2. Bande unscharf

Auf Grund der Absorptionsspektren der Substanz selbst, sowie des Semicarbazons, und auf Grund der Lage im Chromatogramm handelt es sich um einen Aldehyd, dem die Formel des Apo-2-norbixinal-methylesters zukommt.

Aus Zone C des Chromatogramms wurde durch Elution und Eindampfen im Vakuum ein krystalliner Rückstand erhalten. Diesen krystallisierten wir zweimal aus Äthanol um, wobei sich nach mehrstündigem Stehenlassen in der Kälte charakteristische grosse, orange gefärbte Drusen von Prismen abschieden. Ausbeute 45 mg. Smp. 147°. Absorptionsmaxima:

in Schwefelkohlenstoff	455	427 m μ
in Äthanol	ca. 440 m μ ,	ganz unscharf
in Petroläther	425 m μ ,	eventuell vorhandene zweite Bande mit blossen Auge nicht zu sehen

Die alkoholische Lösung wurde mit Semicarbazid (aus dem Chlorhydrat durch Zugabe der berechneten Menge Natriumacetats freigemacht) reagieren gelassen. In der Wärme schied sich fast augenblicklich ein ziegelrotes Krystallpulver ab, das mit Wasser gewaschen und dann aus absolutem Äthanol umkrystallisiert wurde. Schmelzpunkt unter Zersetzung 215° (Sinterbeginn 210°). Der freie Aldehyd, der Apo-3-norbixinal-methylester und das daraus hergestellte Semicarbazon ergaben folgende Analysenwerte:

Apo-3-norbixinal-methylester:

$C_{18}H_{22}O_3$	Ber. C 75,47	H 7,76	OCH ₃ 10,83%
	Gef. „ 75,66	„ 7,62	„ 10,54%

Apo-3-norbixinal-methylester-semicarbazon:

$C_{19}H_{23}O_3N_3$	Ber. C 66,41	H 7,39%
	Gef. „ 66,55	„ 7,49%

Apo-3-norbixinal-methylester-oxim krystallisiert in glitzernden, orangefarbigen Drusen von Prismen, die an den Enden abgeschrägt sind. Smp. 188°.

Oxydation von stabilem Bixin-methylester.

1,3 g stabiler Bixin-methylester wurden in Ansätzen von 100 mg in gleicher Weise wie der labile Bixin-methylester mit Kaliumpermanganat oxydiert. Aus den vereinigten Ansätzen erhielten wir nach der üblichen Aufarbeitung eine Benzollösung, aus der sich nach dem Einengen und Stehenlassen über Nacht 50 mg stabiler Bixin-methylester krystallisiert abschieden. Hiervon wurde abgenutscht, das Filtrat sodann an Calciumhydroxyd adsorbiert und durch Nachwaschen mit einem Gemisch von gleichen Teilen Benzol und Petroläther das Chromatogramm entwickelt.

	Abs.-Maxima in Schwefelkohlenstoff		
Zone a, orange	525	489	456 m μ
Zone b, gelb	482	453	m μ
Zone c, hellgelb	455	427	m μ

Aus Zone a erhielt man noch etwas unverändertes Ausgangsmaterial. Aus Zone b konnte nach nochmaliger Adsorption an Calciumhydroxyd eine Farbstofflösung gewonnen werden, die die Absorptionsspektren des stabilen Apo-2-norbixinal-methylesters aufwies.

Aus Zone c wurde nach der üblichen Aufarbeitung ein krystalliner Rückstand erhalten, den wir aus absolutem Methanol zweimal umkrystallisierten. Charakteristische grosse, orange gefärbte Krystalldrusen von Prismen. Smp. 147°. Durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Absorptionsspektrum erwies sich diese Verbindung mit dem unter den Oxydationsprodukten des labilen Bixin-methylesters beschriebenen Apo-3-norbixinal-methylester identisch.

Oxydation von labilem Bixin.

Wir haben 14 g Bixin in Ansätzen von 100 mg oxydiert. Lösungen von je 100 mg in 40 cm³ reinem Chloroform wurden mit 55 cm³ einer Lösung, die 10 g Kaliumpermanganat und 32 g Natriumbicarbonat pro 1000 cm³ Wasser (entsprechend 18 Mol Sauerstoff) enthielt, 30 Minuten in 100 cm³ Glasstöpselflaschen auf der Maschine geschüttelt. Nach dieser Zeit war in der Lösung kein Kaliumpermanganat mehr vorhanden. Die Aufarbeitung der vereinigten Ansätze geschah wie früher beschrieben. Die erhaltene Chloroformlösung wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft, der Rückstand in Benzol gelöst und in einer mit Kalk gefüllten Röhre durch Nachwaschen mit einem Gemisch von gleichen Teilen Benzol und Petroläther das Chromatogramm entwickelt, das folgende Zonen zeigte (Tabelle 4).

Tabelle 4.

	Abs.-Maxima in Schwefelkohlenstoff	
Zone 1, rotviolett	519	486 m μ
Zone 2, orange	505	473 m μ
Zone 3, gelb	480	450 m μ
Zone 4, hellgelb	455	427 m μ

Zone 2 enthielt das Hauptprodukt der Oxydation. Wir isolierten aus ihr in üblicher Weise ein hellrotes Krystallpulver (Rohausbeute ca. 500 mg), das aus absolutem Methanol umkrystallisiert wurde. Es schieden sich alsbald prachtvolle, orange gefärbte Blättchen mit starkem Oberflächenglanz ab: Unter dem Mikroskop sehen die Blättchen gelblich aus, an Kreuzungsstellen orange. Smp. 156°.

Absorptionsspektrum in Schwefelkohlenstoff . . . 505 475 m μ
in Äthanol ca. 484 m μ , ganz unscharf
in Petroläther 470 441 m μ

Die Substanz, der die Formel des Apo-1-norbixinal-methylesters (labile Form) zukommt, ergab folgende Analysendaten:

$C_{23}H_{28}O_3$ Ber. C 78,36 H 8,04 OCH_3 8,81%
Gef. „ 78,25 „ 8,36 „ 8,94%

Aus der alkoholischen Lösung von 50 mg Apo-1-norbixinal-methylester wurde durch Zugabe einer Lösung von 150 mg freiem Hydroxylamin (bereitet durch Zugabe der berechneten Menge Natriumalkoholatlösung zu dem in wenigen Tropfen Wasser gelösten Chlorhydrat) das Oxim bereitet. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad begannen sich bereits in der Wärme glitzernde Krystalle auszuschcheiden, worauf die Reaktionslösung noch über Nacht in der Kälte stehen blieb. Nach dem Abnutschen wurde das Oxim aus absolutem Äthanol umkrystallisiert. Wir erhielten ca. 30 mg schön ausgebildeter Blättchen, die ein sehr ähnliches Aussehen wie der Aldehyd selbst haben. Smp. 186°.

Analyse des Apo-1-norbixinal-methylester-oxims (labile Form):

$C_{23}H_{29}O_3N$ Ber. C 75,16 H 7,95 N 3,82%
Gef. „ 75,37 „ 8,31 „ 3,91%

Absorptionsspektrum des Oxims:

in Schwefelkohlenstoff 501 470 m μ
in Äthanol 479 448 m μ , etwas unscharf
in Petroläther 472, 444,5 m μ

Aus einer alkoholischen Lösung des Aldehyds wurde ferner das Apo-1-norbixinal-methylester-semicarbazon (labile Form) bereitet.

Absorptionsmaxima: in Schwefelkohlenstoff . 515 487 m μ
in Äthanol 487 460 m μ , etwas unscharf

Oxydation von stabilem Bixin.

2,9 g stabiles Bixin (Smp. 216⁰) wurden in Ansätzen von 100 mg in je 60 cm³ Chloroform gelöst und mit 33 cm³ einer Lösung von 20 g Kaliumpermanganat und 64 g Natriumbicarbonat in 1200 cm³ Wasser (entsprechend 22 Mol Sauerstoff pro Mol stabilem Bixin) in einer 100 cm³ Glasstöpselflasche 30 Minuten auf der Maschine geschüttelt. Nach dieser Zeit war kein Kaliumpermanganat mehr in dem Reaktionsgemisch vorhanden. Die Chloroformlösung der Oxydationsprodukte wurde wie üblich abgetrennt und im Vakuum zur Trockene verdampft. Den Rückstand haben wir in wenig Benzol gelöst, in eine mit Kalk gefüllte Röhre (60 cm lang, 5 cm Durchmesser) gegossen und durch Nachwaschen mit einem Gemisch von gleichen Teilen Benzol und Petroläther das Chromatogramm entwickelt.

Zonen	Abs.-Maxima in Schwefelkohlenstoff	
1. violett	526	492 m μ
2. orange (Hauptmenge)	508	477 m μ
3. gelb	482	452 m μ
4. hellgelb	455	427 m μ

In Zone 1 ist offenbar unverändertes Ausgangsmaterial enthalten. Zone 2 wurde eluiert, die Benzollösung im Vakuum zur Trockene verdampft. Der krystallisierte Rückstand wurde aus absolutem Äthanol zweimal umkrystallisiert: es schieden sich gut ausgebildete Krystalle mit blauschwarzem Oberflächenglanz ab, Smp. 167⁰. (Unter dem Mikroskop sieht man schmale Prismen, die manchmal astartig zu Drusen vereinigt sind.)

Abs.-Maxima in Schwefelkohlenstoff . . .	509	478 m μ
Äthanol	487	456 m μ
Petroläther	472,5	445 m μ

C₂₃H₂₈O₃ Ber. C 78,36 H 8,04%
 Gef. „ 78,77 „ 8,15%

Auf Grund der Analysen-Daten, sowie der unten beschriebenen Darstellung der Verbindung aus labilem Apo-1-norbixinal-methylester durch Umlagerung mittels Jod handelt es sich um den isomeren stabilen Apo-1-norbixinal-methylester.

Die Mutterlaugen der Umkrystallisationen wurden mit einer Lösung von freiem Hydroxylamin (bereitet aus dem Chlorhydrat durch Zugabe einer titrierten Natriumalkoholatlösung) versetzt, sodann eine Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von wenig Wasser schied sich in der Kälte das stabile Apo-1-norbixinal-methylester-oxim als rotes, krystallines

Pulver ab, das zweimal aus absolutem Methanol umkrystallisiert wurde. Schmelzpunkt 196°.

Abs.-Maxima in Schwefelkohlenstoff . .	509	478 m μ
Äthanol	482,5	452 m μ
Petroläther	475	446 m μ
$C_{23}H_{29}O_3N$ Ber. C 75,16 H 7,95%		
Gef. „ 75,07 „ 8,19%		

Zone 3 wurde nach der Elution noch mehrere Male chromatographiert, um den nur in sehr geringer Menge vorliegenden Farbstoff rein zu erhalten, der auf Grund der spektroskopischen Daten und der Lage im Chromatogramm verschieden ist von dem früher beschriebenen labilen Apo-2-norbixinal-methylester.

Abs.-Maxima in Schwefelkohlenstoff .	483,5	453 m μ
Äthanol	breite, unscharfe Bande	
Petroläther	450	ca. 424 m μ

Der Farbstoff konnte nicht in krystallisierter Form erhalten werden, da er in zu geringer Menge vorlag. Mit einem Teil der Lösung wurde das Oxim hergestellt (durch Zugabe einer alkoholischen Lösung von freiem Hydroxylamin und einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad).

Abs.-Maxima in Schwefelkohlenstoff .	481	451 m μ
Äthanol	459	(2. Bande unscharf)

Mit einem anderen Teil der Lösung wurde das Semicarbazon hergestellt (durch Zugabe einer Lösung von freiem Semicarbazid in Äthanol).

Absorptionsmaxima des stabilen Apo-2-norbixinal-methylester-semicarbazons:

in Schwefelkohlenstoff . . .	493	462 m μ
Äthanol	471	(2. Bande unscharf)

Durch Elution der Zone 4 erhielten wir eine hellgelbe Benzollösung, die man im Vakuum zur Trockene eindampfte. Der krystallisierte Rückstand wurde aus absolutem Methanol umkrystallisiert: über Nacht schieden sich in der Kälte die für Apo-3-norbixinal-methylester charakteristischen grossen, orange gefärbten Drusen von Prismen ab. Smp. 147°.

Abs.-Maxima in Schwefelkohlenstoff .	455	427 m μ
Äthanol	breite Bande	
Petroläther	425 m μ	(eventuell vorhandene 2. Bande mit blossen Auge nicht zu erkennen)

Darstellung von stabilem Apo-1-norbixinal-methylester aus dem labilen Isomeren durch Umlagerung mittels Jod.

35 mg Apo-1-norbixinal-methylester wurden in 5 cm³ Essigester gelöst, einige Körnchen Jod zugegeben und das Reaktionsgemisch dreiviertel Stunden am Rückfluss auf dem Wasserbad gekocht. Sodann liess man die Lösung 24 Stunden bei Raumtemperatur

stehen. (Nach einer Stunde ist die Umlagerung noch unvollständig.) Hierauf wurde zur Entfernung des Jods zweimal mit wässriger Natriumthiosulfatlösung ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, filtriert und im Vakuum zur Trockene verdampft. Den krystallinen Rückstand krystallisierten wir aus absolutem Äthanol zweimal um: gut ausgebildete Krystalle mit blauschwarzem Oberflächenglanz, unter dem Mikroskop zu Drusen vereinigte schmale Prismen. Smp. 167°. Ausbeute 10 mg.

Abs.-Maxima in Schwefelkohlenstoff. 509 478 m μ

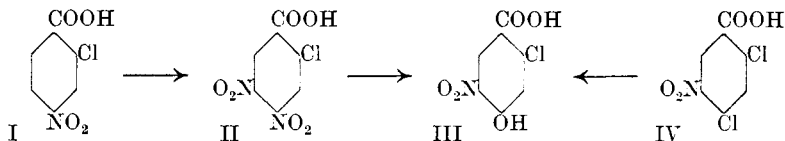
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

171. Sur l'acide 4,5-dinitro-2-chloro-benzoïque

par Henri Goldstein et André Studer.

(7. X. 37.)

Par nitration de l'acide 4-nitro-2-chloro-benzoïque (I)¹⁾ nous avons obtenu un acide dinitré; il s'agit de l'acide 4,5-dinitro-2-chloro-benzoïque (II).



Pour déterminer la position du deuxième groupe nitro, nous nous sommes basés sur les réactions suivantes:

1. Sous l'action de la soude caustique diluée, l'acide dinitré se transforme en acide 5-nitro-4-oxy-2-chloro-benzoïque (III), identique au composé obtenu précédemment par *Villiger*²⁾ à partir de l'acide 5-nitro-2,4-dichloro-benzoïque (IV); comme les acides III et IV contiennent un groupe nitro en position 5, il en résulte que l'acide dinitré possède certainement un groupe nitro dans cette position et correspond, par conséquent, à la formule II.

2. Sous l'action de l'ammoniaque, au bain-marie, l'acide dinitré se transforme en acide 5-nitro-4-amino-2-chloro-benzoïque (V); en éliminant le groupe amino par réaction diazoïque, nous avons obtenu l'acide 5-nitro-2-chloro-benzoïque (VI), composé connu depuis longtemps et facile à identifier. Cette transformation prouve aussi que l'acide dinitré possède un groupe nitro en position 5.

¹⁾ *Wachendorff*, A. **185**, 275 (1877); *Ullmann et Wagner*, A. **355**, 360 (1907).

²⁾ B. **61**, 2596 (1928).