

	β-Citraurin aus Zeaxanthin		β-Citraurin aus Orangen	
Optische Schwerpunkte in Schwefelkohlenstoff	504	472	505	473 mμ
Optische Schwerpunkte in Petroläther .	472	442	474	444 mμ

Aus Zone 5 bzw. 5a, die in Schwefelkohlenstoff ein Absorptionsmaximum bei 460 mμ besass, haben wir nach der Verseifung mit Alkoholat ein Oxim herzustellen versucht. Dieses wurde in Form ziegelroter, nadelförmiger Krystalle erhalten, doch war dessen Menge für mehrmaliges Umkrystallisieren und für Analysen nicht ausreichend. Die Verbindung besass in Schwefelkohlenstoff ein Absorptionsmaximum bei ca. 452 mμ, in Petroläther bei ca. 410 mμ und dürfte nach den Ausführungen in der Einleitung dieser Arbeit Apo-4-zeaxanthinal-oxim sein.

Die Zone 4 bzw. 4a enthielt keinen Aldehyd, denn ihr Absorptionsspektrum änderte sich nach der Einwirkung von Hydroxylamin nicht. Sie scheint aus unverändertem Zeaxanthin zu bestehen, wofür auch das Absorptionsspektrum spricht (Maxima in Schwefelkohlenstoff bei 514, 481 mμ, in Petroläther 479, 451 mμ).

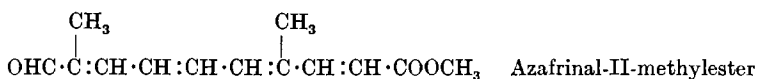
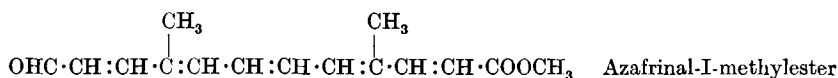
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

58. Partieller Abbau des Azafrins mit Kaliumpermanganat

von P. Karrer, H. Obst und U. Solmssen.

(25. III. 38.)

Bei der Oxydation von Azafrin-methylester mit Chromsäure haben *R. Kuhn* und *Brockmann*¹⁾ unter Abspaltung des Kohlenstoffringes des Farbstoffs zwei ungesättigte Aldehyd-carbonsäure-ester erhalten, die sie als Azafrinal-I-methylester und Azafrinal-II-methylester bezeichneten.



Oxydiert man Azafrin-methylester partiell mit Kaliumpermanganat, so lassen sich nach unseren bisherigen Erfahrungen grössere

¹⁾ A. 516, 95 (1935).

Aus den oberen orange- und rotgefärbten Zonen konnten bisher auch nach wiederholtem Adsorbieren an Calciumhydroxyd keine einheitlichen Produkte isoliert werden. Die unteren, orange-gelben Zonen der drei Chromatogramme wurden vereinigt und nach der üblichen Aufarbeitung nochmals in einer mit Calciumhydroxyd gefüllten Röhre (60×3 cm) adsorbiert, und durch Nachwaschen mit einem Gemisch von gleichen Teilen Benzol und Petroläther das Chromatogramm entwickelt. Zu oberst in der Röhre lagen wieder einige orange- und rotgefärbte Schichten, während der Hauptteil des Chromatogramms einheitlich orange-gelb aussah. Diese orange-gelbe Zone wurde mit Benzol-Methanol eluiert, der Alkohol mit Wasser ausgewaschen, die Benzollösung filtriert und im Vakuum zur Trockne gedampft. Den Rückstand haben wir durch Lösen in Benzol und Zugabe von wenig Petroläther zur Krystallisation gebracht. In der Kälte schieden sich 320 mg des Rohproduktes ab, das man aus wenig Benzol umkrystallisierte. Wir erhielten 270 mg analysenreine, orangegefärbte Substanz, die unter dem Mikroskop betrachtet, aus gut ausgebildeten Nadeln besteht. Smp. 171° .

$C_{25}H_{36}O_3$	Ber. C 78,06	H 9,47%
	Gef. „ 77,72	„ 9,68%

Absorptionsspektren: in Schwefelkohlenstoff 461 $m\mu$ (nicht sehr scharf)
in Petroläther 431 $m\mu$
in Äthanol ganz unscharf

Oxim. 50 mg Apo-1-azafrinal wurden in 5 cm^3 absolutem Alkohol gelöst und mit 5 cm^3 einer alkoholischen Lösung von ca. 85 mg Hydroxylamin vereinigt und die Mischung eine Stunde auf dem Wasserbad unter Stickstoff erhitzt. Sodann wurde die Lösung auf die Hälfte eingeeengt und mit wenigen Tropfen Wasser versetzt. Über Nacht schied sich das Oxim in glänzenden Nadeln ab. Im Gegensatz zu den Oximen anderer Abbauprodukte von Carotinoiden ist dieses Oxim in Methanol leicht löslich und wurde deswegen aus Benzol unter Zugeben von wenig Petroläther umkrystallisiert. Smp. 185° (Zersetzung). — Gelbe, verfilzte Nadeln.

$C_{25}H_{37}O_3N$	Ber. C 75,13	H 9,34	N 3,50%
	Gef. „ 75,12	„ 9,58	„ 3,82%

Absorptionsspektren: in Schwefelkohlenstoff 445 416 $m\mu$
in Petroläther 415 $m\mu$
in Äthanol 423 $m\mu$

Zürich, Chemisches Institut der Universität.