

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

Aus Zone 5 bzw. 5a, die in Schwefelkohlenstoff ein Absorptionsmaximum bei 460 m μ 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 m μ , in Petroläther bei ca. 410 m μ 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 m μ , in Petroläther 479, 451 m μ).

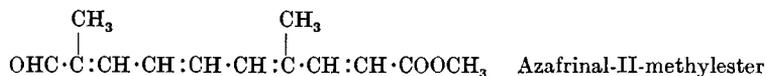
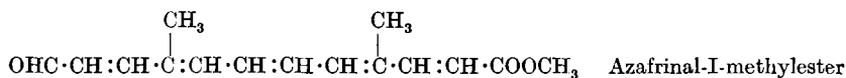
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

58. Partieller Abbau des Azafrins mit Kaliumpermanganat

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

(25. III. 38.)

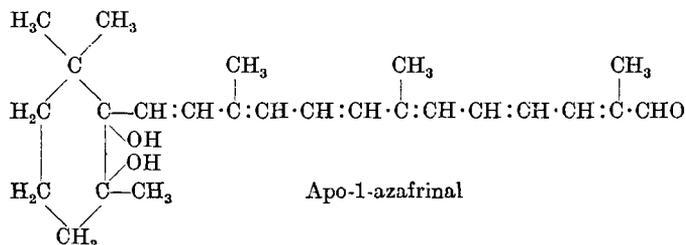
Bei der Oxydation von Azafrin-methylester mit Chromsäure haben *R. Kuhn* und *Brockmann*¹⁾ unter Abspaltung des Kohlenstoffringes des Farbstoffs zwei ungesättigte Aldehyd-carbonsäure-ester erhalten, die sie als Azafrinal-I-methylester und Azafrinal-II-methylester bezeichneten.



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

¹⁾ A. 516, 95 (1935).

Spaltstücke kaum fassen; neben beträchtlichen Mengen von unverbrauchtem Ausgangsmaterial konnten wir keine höher molekularen Produkte isolieren. Dagegen lieferte das nicht veresterte Azafrin beim gemässigten Abbau mit Kaliumpermanganat in befriedigender Ausbeute einen Aldehyd, der sich durch Aufspaltung der neben dem Carboxyl liegenden Doppelbindung gebildet hat. Er soll im Sinn unserer früher eingeführten Nomenklatur als Apo-1-azafrinal bezeichnet werden.



Die Tatsache verdient Beachtung, dass eine so geringfügige konstitutionelle Änderung wie die Veresterung der Carboxylgruppe des Azafrins einen so wesentlichen Einfluss auf den Reaktionsverlauf des Oxydationsvorganges hat.

Apo-1-azafrinal krystallisiert aus Benzol in orange-gelben Nadeln, die bei 171° schmelzen. Es besitzt in Schwefelkohlenstoff ein Absorptionsmaximum bei 461 m μ , in Petroläther bei 431 m μ . Das gut krystallisierte Oxim zeigt den Zersetzungspunkt 185°; seine Absorptionsmaxima liegen in Schwefelkohlenstoff bei 445 und 416 m μ , in Petroläther bei 415 m μ , in Äthanol bei 423 m μ .

Experimentelles.

Wir haben 7 g Azafrin in Ansätzen von 100 mg folgendermassen oxydiert: In einer 100 cm³ Glasstöpselflasche wurde die Lösung von 100 mg Azafrin in 40 cm³ Chloroform zusammen mit einer Lösung von 550 mg Kaliumpermanganat und 1,78 g Natriumbicarbonat in 55 cm³ Wasser 1¼ Stunden auf der Maschine geschüttelt (es entsprechen 1 Mol Azafrin 11 Mol O₂). Nach dieser Zeit war alles Permanganat verbraucht. Die vereinigten Ansätze wurden zur Entfernung des gebildeten Mangandioxyds durch eine grosse Nutsche filtriert, die Chloroformschicht abgetrennt und im Vakuum zur Trockene gedampft. Der Rückstand wurde in Benzol gelöst, die Lösung von wenig farblosen Begleitstoffen durch Filtrieren befreit und in drei mit Calciumhydroxyd gefüllten Röhren (60 × 4,5 cm) adsorbiert und durch Nachwaschen mit Benzol-Petroläther-Gemisch (1:1) das Chromatogramm entwickelt. In den oberen Hälften der Chromatogramme befanden sich uneinheitliche und nicht scharf voneinander abgegrenzte orange-farbene und rote Zonen, während die unteren Hälften der Chromatogramme einheitlich orange-gelb waren.

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.