



	Bixin-dialdehyd					
	aus Rhodoviolascin			aus Lycopin		
Absorptionsmax. in CS <sub>2</sub> . . .	540	502	467 m $\mu$	539,5	502	467,5 m $\mu$
„ des Oxims in Pyridin . . .	519	485	455 m $\mu$	517	482	452 m $\mu$
Stickstoffgehalt des Oxims . .			7,23%			7,4% (Theorie)

Durch die Auffindung des Bixin-dialdehyds als Spaltstück des Rhodoviolascins ist die Richtigkeit des Mittelstücks der Formel I von C-Atom 6 bis C-Atom 27 bewiesen. Zur Diskussion stehen noch die Strukturen der beiden Molekel-Enden.

Oberhalb des Bixin-dialdehyds liegt im Chromatogramm der Abbauprodukte des Rhodoviolascins ein Carotinoid, das nach der Reinigung in Schwefelkohlenstoff folgende Absorptionsmaxima besass: 579, 536, 500 m $\mu$ . Diese Maxima liegen langwelliger als diejenigen des Rhodoviolascins selbst (573, 534, 496). In Alkohol ist das Spektrum verschwommen; somit liegt ein Aldehyd vor. Leider konnten wir von der Verbindung bisher nicht so viel erhalten, wie zur richtigen Vorbereitung für die Analyse und zur Analyse selbst notwendig gewesen wäre. Trotzdem glauben wir, über ihre Natur eine Aussage machen zu können.

Zu diskutieren ist die Frage, ob ein Mono- oder ein Dialdehyd vorliegt. Die erstere Möglichkeit wird dadurch ausgeschlossen, dass sich die Substanz bei der Verteilung zwischen Methanol und Petroläther rein hypophasisch verhält; Monoaldehyde, z. B.  $\beta$ -Apo-2-carotinal, benehmen sich bei der Entmischungsprobe epiphasisch.

Wenn das fragliche Abbauprodukt ein Dialdehyd ist, so muss es nach der Lage der Absorptionsmaxima, die in Schwefelkohlenstoff etwa 40 m $\mu$  langwelliger als diejenigen des Bixin-dialdehyds liegen, 2 Doppelbindungen mehr als Bixin-dialdehyd enthalten. Unter Zugrundelegung der Formel I für Rhodoviolascin müsste die Spaltung somit zwischen den C-Atomen 2 und 3 sowie zwischen 26 und 27 stattgefunden haben. Nun ist aber der neue Dialdehyd methoxylfrei. Daraus ergibt sich, dass das Strukturbild I des Rhodoviolascins einer Abänderung bedarf.

Man könnte versucht sein, diese Abänderung in der Richtung zu suchen, dass man die eine Methoxylgruppe vom C-Atom 4 an ein C-Atom des anderen Molekelendes (also C<sup>28</sup> bis C<sup>32</sup>) verlegt. In diesem Fall wäre die Formel mit dem Entstehen des neuen, methoxylfreien Dialdehyds vereinbar. Wir glauben aber nicht, dass diese Auffassung das richtige trifft, sondern neigen zur Ansicht, dass Formel I durch Strukturbild II zu ersetzen ist, in dem die Stellung der beiden Methoxylgruppen allerdings zunächst willkürlich ist; diese



nachweisen. Es wird zu prüfen sein, ob hier andere Purpurbakterien vorliegen oder ob die Umweltsbedingungen die ausschliessliche Bildung von Rhodoviolascin begünstigt haben.

### Experimentelles.

Zur Oxydation standen uns 0,8 g Rhodoviolascin zur Verfügung, die in Portionen von je 50 mg nach der früher gegebenen Vorschrift<sup>1)</sup> oxydiert worden sind. Die chromatographische Trennung geschah aus Petroläther-Benzol-Lösung (1:1) in einer Adsorptionssäule aus Calciumhydroxyd; zum Nachwaschen wurde dasselbe Benzol-Petroläther-Gemisch verwendet. Elution mit Benzol-Methanol-Mischung.

Zur Krystallisation des Bixin-dialdehyds (2. Adsorptionszone von oben) diente Methanol. Die Darstellung des Bixin-dialdehydoxims geschah in der in der Literatur beschriebenen Weise.

#### Absorptionsspektren des Bixin-dialdehyds

in Schwefelkohlenstoff . . . . .	540	502	467 $m\mu$
in Petroläther . . . . .	500	466	436 $m\mu$
in Benzol . . . . .	524	490	(457) $m\mu$
in Chloroform . . . . .	529	494	456 $m\mu$
in Methanol . . . . .	verschwommen		
in Pyridin . . . . .	531	495	(459) $m\mu$

Der Bixin-dialdehyd verhielt sich bei der Verteilungsprobe zwischen Petroläther und Methanol hypophasisch. Er war methoxyfrei.

Aus der Zone 1 des Chromatogramms liessen sich durch Krystallisation aus Methanol einige Krystalle des in der Einleitung erwähnten höheren Dialdehyds gewinnen. Die Verbindung war methoxyfrei und verhielt sich rein hypophasisch.

#### Absorptionsspektren

in Schwefelkohlenstoff . . . . .	579	536	500 $m\mu$
in Benzol . . . . .	553	517	484 $m\mu$
in Chloroform . . . . .	558	522	487 $m\mu$
in Alkohol . . . . .	unscharf		

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

---

<sup>1)</sup> Helv. **19**, 1019 (1936).