

sich Krystalle ab, die nach der neuerlichen Destillation im Hochvakuum bei 108–109° schmolzen.

3.995 mg Sbst.: 8.330 mg CO₂, 1.715 mg H₂O.

C₁₈H₁₂O₆. Ber. C 57.12, H 4.80. Gef. C 56.87, H 4.80.

Diese Verbindung war identisch mit dem Anhydrid der 3-Äthoxy-4,5-dimethoxy-benzol-1,2-dicarbonsäure, das bei der Oxydation des 1-Äthoxy-2,3,6,7-tetramethoxy-5-oxy-anthrachinons erhalten worden war. Beide Verbindungen schmolzen bei 108–109°, und auch ihr Gemisch zeigte den gleichen Schmelzpunkt.

353. Richard Kuhn, Peter J. Drumm, Max Hoffer und Ernst F. Möller: Farbreaktionen und Autoxydation von Hydro-polyen-carbonsäure-estern.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Med. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 26. Oktober 1932.)

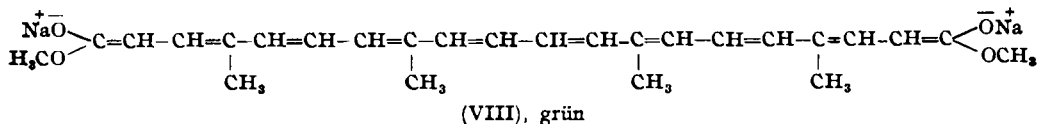
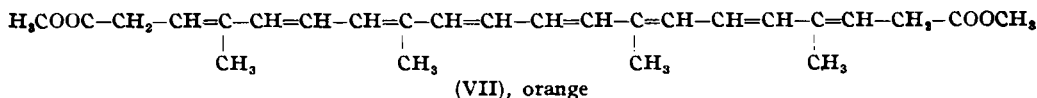
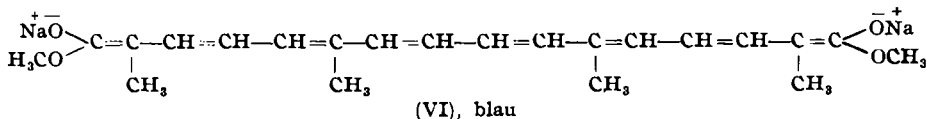
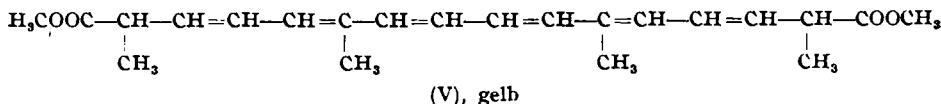
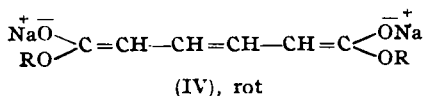
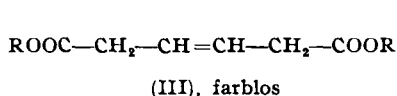
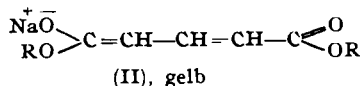
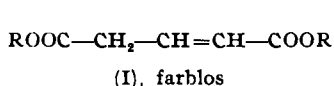
Dihydro-crocetin-dimethylester und Dihydro-methyl-bixin werden, wie vor kurzem gezeigt wurde¹⁾, in Gegenwart von stark basischen sekundären oder tertiären Aminen durch Luft-Sauerstoff recht glatt zu Crocetin-dimethylester und β-Methyl-bixin dehydriert. Es wurde vermutet, daß die genannten Dihydro-verbindungen unter dem Einfluß der wirksamen Basen Enolisierung erleiden, und daß die Enole unter Verschiebung ihres durchkonjugierten Systems von Doppelbindungen der Dehydrierung unterliegen. Diese Vermutung gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch die Auffindung prachtvoller Farbreaktionen (Peter J. Drumm): Löst man Dihydro-crocetin-dimethylester in Pyridin und fügt ein wenig 2-n. wäßrige oder alkoholische Natronlauge zu, so erhält man eine tief blaue Lösung. Beim Umschütteln schlägt die Farbe sofort nach orangerot um, und man erhält das Crocetin-Spektrum. Führt man den Versuch im Hochvakuum aus, so ist die indigoblaue Lösung, die eine starke Absorptionsbande bei etwa 650 mμ zeigt, sehr lange haltbar. Läßt man eine Spur Sauerstoff zu, so erfolgt augenblicklich Bildung von Crocetin-dimethylester. Dihydro-methyl-bixin gibt unter denselben Bedingungen eine tief smaragdgrüne Lösung. Die spektroskopische Untersuchung im Hochvakuum läßt neben starker Endabsorption im Rot noch die Absorptionsbanden von Dihydro-methyl-bixin (439 und 411 mμ) und von β-Methyl-bixin (514 und 482 mμ) erkennen²⁾. Das Grün ist also vielleicht teilweise Mischfarbe. Bei Zutritt von Luft gibt die tiefgrüne Lösung sofort β-Methyl-bixin, das in sehr guter Ausbeute, optisch rein, mit richtigem Schmp. und Misch-Schmp. (202°) erhalten wurde.

Die Farbreaktionen gelingen nur in gewissen Lösungsmitteln. Das Pyridin läßt sich durch Chinolin, Aceton, Acetophenon ersetzen, aber nicht durch Alkohol, Essigester u. a. An Stelle der Alkalihydroxyde können Alkalimetalle verwendet werden.

¹⁾ R. Kuhn u. P. J. Drumm, B. 65, 1458 [1932].

²⁾ Wie weit chinhydron-artige oder semi-chinoide Verbindungen an den Farbreaktionen beteiligt sind, wird noch untersucht.

Eine sehr ähnliche Erscheinung ist bereits vor 3 Jahren am Dihydro-muconsäure-diäthylester beobachtet worden (Max Hoffer). Dieser gibt mit 10-proz. alkohol. Natriumalkoholat in der Kälte, aber auch in Pyridin-Lösung mit wäßriger 2-n. Natronlauge eine tief rote Natriumverbindung, aus der durch Zersetzen unveränderter Dihydro-muconsäure-ester in sehr guter Ausbeute zurückgewonnen wird. Die Sauerstoff-Empfindlichkeit ist hier außerordentlich viel geringer als bei den höheren Hydro-polyen-carbonsäure-estern. Die rote Natriumverbindung des Dihydro-muconsäure-esters zeigt in Pyridin eine Absorptionsbande bei 555 m μ . Nach einiger Zeit schlägt die Farbe nach bräunlich gelb um, wobei die Bande bei 555 m μ verschwindet, während eine andere bei 490 m μ auftritt. Die einfachste Erklärung der neuen tieffarbigen Alkaliverbindungen besteht in der Annahme, daß sie Homologe des intensiv gelben Glutaconester-natriums (F. Henrich) und Analoge des orangeroten Stilbendiol-kaliums, sowie verwandter Endiolate (G. Scheuing, H. Scheibler) darstellen. Die Natriumverbindung des Glutacon-esters (I) wird gewöhnlich als Enolsalz (II) formuliert. Beim Dihydro-muconsäure-ester (III) ist zur Erklärung der



roten Natriumverbindung doppelte Enolisierung (IV) anzunehmen. Das Mono-enolat könnte nach der Zahl konjugierter Doppelbindungen nicht tiefer gefärbt sein als Glutaconester-natrium. Vielleicht liegt das Mono-

enolat in der gelben Lösung vor, die man beim Verdünnen der roten Lösung mit Alkohol erhält (Hydrolyse). Für das indigoblaue Natriumsalz aus Dihydro-crocetin-dimethylester (V) ergibt sich entsprechend Formel VI, für die smaragdgrüne Verbindung aus Dihydro-methyl-bixin (VII) Formel VIII. Die Stellung der Methylgruppen ist nach R. Kuhn und A. Winterstein³⁾ angegeben und entspricht dem von A. Winterstein erzielten Ergebnis der thermischen Zersetzung des Bixins (Bildung von *m*-Toluylsäure und *m*-Toluylsäure-ester, symmetrische Verteilung der Methylgruppen), sowie dem von P. Karrer⁴⁾ soeben vorläufig mitgeteilten Beweis über die Perhydroverbindung.

Nach W. Hückel⁵⁾ wird man in Betracht zu ziehen haben, daß mit den formulierten *O*-Metallverbindungen auch in unseren Fällen *C*-Metallverbindungen im Gleichgewicht stehen. Die radikal-artigen Eigenschaften der blauen Crocetin- und grünen Bixin-Verbindungen machen diese Annahme nicht unwahrscheinlich. Die außerordentlich starke Zunahme der Sauerstoff-Empfindlichkeit mit steigender Zahl der konjugierten Doppelbindungen könnte mit einer Verschiebung der Gleichgewichte nach der Seite der *C*-Metall-derivate zusammenhängen.

A. Stoll und E. Wiedemann⁶⁾ haben für Chlorophyll a eine Formulierung vorgeschlagen, wonach dieser Farbstoff als Hydro-polyen-carbonsäure-ester aufgefaßt werden kann. Wir stellen die Möglichkeit zur Diskussion, daß die auf Alkali-Zusatz auftretende braune Phase des Chlorophylls (R. Willstätter) nicht auf einer Unterbrechung des konjugierten Systems (Farbaufhellung) beruht, sondern, den von uns aufgefundenen Farbreaktionen entsprechend, auf Einbeziehung eines negativ geladenen Sauerstoffatoms in das Polyen-System durch Enolisierung⁷⁾. Die danach zu erwartende starke Farbvertiefung würde sich beim grünen Chlorophyll durch Übergang in ein Spektrum zweiter Ordnung (Banden im Ultrarot) als Farbaufhellung zu erkennen geben. Die bei der Allomerisation beobachtete Dehydrierung der Chlorophylle erinnert ebenfalls an die von uns beschriebenen Erscheinungen.

In verschiedenen Lösungsmitteln ist die Autoxydation des Dihydro-methyl-bixins quantitativ manometrisch verfolgt worden (Ernst F. Möller). Bei den früher benutzten Katalysatoren (Amine) ging der Sauerstoff-Verbrauch recht weit, bis zu 10 O-Atomen, und es wurden keine scharfen Endwerte erhalten. Bei Anwendung von Natriumhydroxyd findet man, daß in wenigen Minuten 2 Sauerstoffatome auf 1 Mol. Dihydro-methyl-bixin verbraucht werden, und daß der weitere O₂-Verbrauch sehr viel langsamer erfolgt.

Je 4.06 mg Dihydro-methyl-bixin wurden in 4 ccm Aceton gelöst und a) mit 0.1 ccm, b) mit 0.2 ccm *n*-NaOH in Warburg-Manometern bei 25° geschüttelt. Der Sauerstoff-Verbrauch, ausgedrückt in O-Atomen, betrug:

³⁾ B. 65, 646 [1932].

⁴⁾ Helv. chim. Acta 15, 1218 [1932].

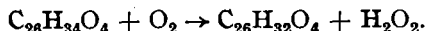
⁵⁾ Theoret. Grundlagen d. organ. Chemie I., S. 199ff. [Leipzig 1931].

⁶⁾ Naturwiss. 20, 792 [1932].

⁷⁾ Zwischen C₁₀ und C₁₁, a. a. O., S. 792; bei Chlorophyll b kommt Enolisierung zwischen C₇ und C₁₀ in Betracht.

Min.	a	b
3	1.42	1.32
11	2.15	2.07
23	2.35	2.50
50	2.57	2.70

Daß zur Entfernung von 2 H-Atomen 2 O-Atome benötigt werden, zeigt, daß die Autoxydation wie in anderen Fällen unter Bildung von Hydroperoxyd⁸⁾ stattfindet und der Gleichung folgt:



354. A. Bach: Zur Frage nach dem Mechanismus der Eisen-Katalyse bei Autoxydations-Prozessen.

[Aus d. Karpow-Institut für Chemie in Moskau.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1932.)

Nach der zuerst von Manchot¹⁾ geäußerten, auch von Warburg²⁾ vertretenen Ansicht kommt die beschleunigende Wirkung des Eisens auf Autoxydations-Prozesse dadurch zustande, daß Fe'' ein Sauerstoff-Molekül unter primärer Bildung eines Peroxyds FeO₂ aufnimmt und den aktiven Sauerstoff an das oxydable Substrat abgibt.

Gelegentlich einiger Versuche über den Einfluß von Metallsalzen auf die Oxydase-Wirkung gelangte ich³⁾ vor 22 Jahren zu der Schlußfolgerung, daß Metallsalze, ohne an der primären Sauerstoff-Aufnahme beteiligt zu sein, lediglich die bei der Autoxydation der Substrate primär entstehenden Peroxyde aktivieren. Als Beispiel wurde angeführt die Beschleunigung durch Mangan der Autoxydation der trocknenden Öle und des Hydrochinons, die für sich allein, in Abwesenheit von Mn, Sauerstoff unter Peroxyd-Bildung aufnehmen. Die Wirkung der Metallsalze ist also der der Peroxydase ähnlich.

Wieland und Franke⁴⁾ unterzogen die Aktivierung des Sauerstoffs durch Eisen einer eingehenden Untersuchung, auf Grund welcher sie die primäre Bildung von Eisenperoxyd für unwahrscheinlich halten und annehmen, daß Fe'' mit dem Substrat einen Komplex bildet, welcher das Substrat zur Dehydrierung durch den eingelagerten Sauerstoff vorbereitet.

Folgende einfache Versuche scheinen einen weiteren Beweis gegen die Annahme einer primären Bildung von Eisenperoxyd zu erbringen:

Werden Pyrogallol, Hydrochinon und Brenzcatechin in Gegenwart von Fe'' (je 25 ccm 0.1-m. Lösung, 0.025 mg Fe'' als FeSO₄ enthaltend) mit reinem Sauerstoff behandelt, so erfolgt O-Absorption und, wie es Wieland und Franke festgestellt haben, Bildung von humin-artigen schwarzen Produkten und nicht von Purpurogallin und Chinhydronen.

Vergleicht man die Wirkung des Eisens bei der Autoxydation der freien Phenole mit der bei der Autoxydation der entsprechenden Äther, so ergibt sich folgendes: Tri-

⁸⁾ Nach dem Ansäuern ist im Filtrat des β -Methyl-bixins Hydroperoxyd leicht nachzuweisen.

¹⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **27**, 420 [1901].

²⁾ Biochem. Ztschr. **152**, 479 [1924].

³⁾ B. **43**, 366 [1910].

⁴⁾ A. **464**, 101 [1928].