

bei unserer Substanz-Lösungsmittel-Konzentration zwischen 2.2 und 1.7 % liegen, was durch den nächsten Versuch bestätigt wurde.

Diamylose wurde in Wasser aufgelöst, fast zur Trockne eingedampft und dann im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Die Substanz hatte einen Äthoxyl-Gehalt von 1.7 bzw. 1.88 %. Mol.-Bestimmung 29).

Diamylose.

Nr.	Substanz g	mit % Äthoxyl	Lösungsmittel g	Konz. % Subst./Lösungsm.	Alkohol %/Subst.	Δ	Mol.-Gew.
25)	0.1958	2.93	15	1.30	3.00	0.068 ⁰	357
26)	0.1501	{ 3.91 3.67	15	1.00	3.87	0.050 ⁰	372
27)	0.1501		15	1.00	2.30	0.052 ⁰	358
28)	0.1501	—	15	1.00	zwisch. 1.8 u. 2.3	0.030 ⁰	619
29)	0.1913	{ 1.7 1.88	15	1.27	1.83	0.036 ⁰	659

 α -Tetraamylose-acetat.

0.1514 g Subst.: 0.2780 g CO₂, 0.0752 g H₂O.

Ber. C 50.00, H 5.60. Gef. C 50.10, H 5.55.

$[\alpha]_D^{20} = 5 \times +0.61^0 / 0.5 \times 0.0540 = +113^0$ (Chloroform), weiterer Wert: +116⁰.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für ihre Hilfe.

378. Richard Kuhn und Alfred Winterstein: Thermischer Abbau der Carotin-Farbstoffe (Über konjugierte Doppelbindungen, XXV. Mitteil. ¹⁾).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Vorgetragen am Stiftungsfest des Bezirksvereins Deutscher Chemiker, Breslau am 29. Oktober 1932; eingegangen am 21. November 1932.)

Von den zahlreichen Möglichkeiten der Cyclisierung, welche für höhere Polyene in Betracht kommen, ist besonders auffallend die thermische Bildung einkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe. J. F. B. van Hasselt, der die Bildung von *m*-Xylol aus Bixin untersucht hat, schloß auf eine aromatische Natur des Farbstoffes. Nach der von uns vorgeschlagenen aliphatischen Formulierung des Bixins (III) mußte das Xylol aus einem Rest =CH—C(CH₃)=CH—CH=CH—C(CH₃)= stammen²⁾. Es war zu erwarten, daß aus der in III öfter wiederkehrenden Gruppierung =CH—CH=CH—C(CH₃)=CH—CH= auch Toluol entstehen kann. Wir haben die thermische Zersetzung im Vakuum von etwa 1 mm ausgeführt und gefunden, daß neben *m*-Xylol in der Tat nennenswerte Mengen Toluol auftreten. Dieses wurde durch sorgfältige Fraktionierung abgetrennt (Sdp. 110⁰) und zu Benzoesäure oxydiert. β -Bixin und Dihydro-bixin verhielten sich gleichartig. Aus Azafrin und Crocetin erhielten wir ebenfalls Toluol und *m*-Xylol.

¹⁾ XXIV. Mitteil.: B. 65, 651 [1932].

²⁾ R. Kuhn u. A. Winterstein, Helv. chim. Acta 11, 427 [1928].

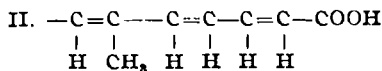
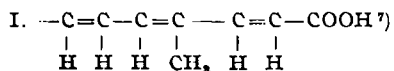
Zur annähernden Bestimmung der Mengen-Verhältnisse wurde mit soda-alkalischem Permanganat oxydiert und das Gemisch von Benzoesäure und Iso-phthalsäure durch Sublimation im Hochvakuum zerlegt. Es ergab sich, daß Bixin überwiegend *m*-Xylol, Azafrin und Crocetin dagegen vorwiegend Toluol abspalten. Die in Tabelle 1 angegebene prozentische Zusammensetzung der bis 145° siedenden Kohlenwasserstoffe soll mit Rücksicht auf Verschiedenheiten der erforderlichen Zersetzungs-Temperaturen, sowie etwaiger Unterschiede des Oxydationsverlaufs nur die Größenordnung zum Ausdruck bringen. Bei der thermischen Zersetzung von Lycopin, Carotin und Zea-xanthin stellten wir in gleicher Weise wie bei den Carotinoid-carbonsäuren die Bildung von Toluol und *m*-Xylol fest³⁾. Die Bildung dieser Kohlenwasserstoffe erscheint somit als allgemeine Eigenschaft der Carotin-Farbstoffe.

Aus Capsanthin haben bereits L. Zechmeister und L. von Cholnoky⁴⁾ durch trockne Destillation *m*-Xylol erhalten. In einem orientierenden Versuch mit Carotin mißglückte jedoch der Nachweis dieses Kohlenwasserstoffs. Nach unseren Beobachtungen überwiegt in den Destillaten von Carotin und Lycopin *m*-Xylol. In keinem Falle sind wir bei der Oxydation der Kohlenwasserstoff-Fractionen auf Terephthalsäure gestoßen, woraus wir auf die Abwesenheit von 1,4-ständigen Methylgruppen schließen. Aus der Bildung von *m*-Xylol folgt, daß in den noch unerforschten Polyenketten des β -Carotins und Zea-xanthins 1,5-ständige Methylgruppen vorkommen. Für das Lycopin ergibt sich derselbe Schluß in Übereinstimmung mit der Konstitutions-Bestimmung⁵⁾ durch Abbau zum β -Norbixin. Das Verhältnis *m*-Xylol : Toluol ist bei Lycopin annähernd das gleiche wie beim Bixin, entsprechend der analogen Stellung der Seitenketten.

Tabelle 1: Thermische Abbauprodukte von Carotin-Farbstoffen.

Farbstoff	Niedere aromatische Kohlenwasserstoffe	Carbonsäuren
Azafrin	80 % Toluol, 20 % <i>m</i> -Xylol	<i>m</i> -Toluylsäure
Bixin	20 % „ , 80 % „	„
Crocetin	75 % „ , 25 % „	Dicarbonsäure C ₁₄ H ₁₆ O ₄
Lycopin	25 % „ , 75 % „	—
Carotin	20 % „ , 80 % „	—
Zea-xanthin	70 % „ , 30 % „	Kohlenwasserstoff vom Schmp. 103°

Neben Kohlenwasserstoffen liefern Azafrin und Bixin in sehr geringer Menge auch eine Carbonsäure der Benzol-Reihe, nämlich *m*-Toluylsäure, der wir zuerst beim Abbau des Azafrins begegnet sind⁶⁾. Daraus folgt für die relative Stellung von Carboxyl zur nächsten Methylgruppe die Anordnung



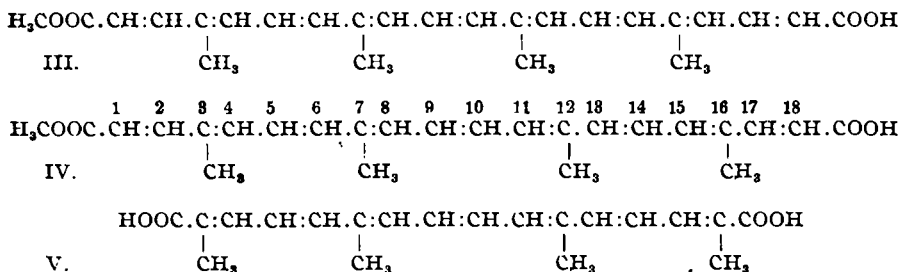
³⁾ H. H. Escher, Promotionsarbeit, Zürich, Eidgen. Techn. Hochschule, 1909, der Carotin der Zinkstaub-Destillation unterwarf, hat nach Oxydation der erhaltenen Kohlenwasserstoffe vermutlich schon Iso-phthalsäure in Händen gehabt.

⁴⁾ A. 478, 95 [1929], u. zw. S. 110.

⁵⁾ R. Kuhn u. Ch. Grundmann, B. 65, 1880 [1932].

⁶⁾ Die geringen Ausbeuten hängen vielleicht damit zusammen, daß die Bildung von *m*-Toluylsäure im Gegensatz zur Bildung von Toluol und Xylol nur unter Dehydrierung stattfinden kann. ⁷⁾ Viel weniger wahrscheinlich wäre die Anordnung II.

abweichend von der Konstitutionsformel des Azaftrins, die wir zur Diskussion gestellt haben⁹⁾. Beim Bixin waren nach III *m*-Toluylsäure-methylester und *p*-Toluylsäure zu erwarten. *p*-Toluylsäure war nicht in Spuren nachzuweisen. Wir erhielten vielmehr *m*-Toluylsäure neben *m*-Toluylsäure-ester, aus Methyl-bixin nur *m*-Toluylsäure-methylester. Die relative Stellung von freiem und verestertem Carboxyl zu den nächsten Methylgruppen ist danach die gleiche, wenn man die Möglichkeit einer Umesterung und die Annahme, daß nur ein Ende der Polyen-Kette zum Ringschluß neigt, ausschließt. Von den 25 Kohlenstoffatomen des Bixins sind unter dieser Voraussetzung mindestens 19 in Form thermischer Abbauprodukte gefaßt, nämlich 9 C-Atome durch Ringschluß zwischen C₁ und C₈ zu *m*-Toluylsäure-methylester, 8 C-Atome durch Bildung der *m*-Toluylsäure (C₁₃ bis C₁₈) und mindestens 2 weitere (an C₇ oder C₁₂) durch *m*-Xylol-Bildung. Das Mittelstück C₇ bis C₁₂ könnte in Form von *o*-Xylol auftreten, mit dessen Auffindung alle C-Atome erfaßt wären. Die Fluorescein-Probe auf *o*-Phthalsäure fiel jedoch nicht eindeutig aus. Eine symmetrische Verteilung der Methylgruppen im Bixin, die mit den mitgeteilten Ergebnissen übereinstimmt, haben wir schon früher durch die Erfahrung begründet⁸⁾, daß beim partiellen oxydativen Abbau des Methyl-bixins immer nur die der linken Hälfte von Formel III entsprechenden Spaltstücke isoliert werden konnten, nicht aber die der rechten Hälfte.



Die unsymmetrische Verteilung der Methylene in unserer ersten Formel stützte sich auf die Angabe von J. F. B. van Hasselt¹⁰⁾, daß die beiden Carboxylgruppen des Bixins ungleichwertig sind (Darstellung von 2 verschiedenen Methyl-äthyl-estern, Darstellung von Iso-bixin durch Vertauschen von freier und veresteter Carboxylgruppe). Der Beweis, den wir für die *cis-trans*-Isomerie von Bixin und β -Bixin erbracht haben¹¹⁾, würde die Angaben van Hasselts mit unserer zweiten Bixin-Formel vereinbar machen, wenn man annimmt, daß nicht die Stellung der Methylgruppen, sondern eine unsymmetrisch gelagerte *cis*-Bindung die beiden Carboxyle des Norbixins ungleichwertig macht. Dann müßten Bixin und Iso-bixin durch Umlagerung mit Jod ein und dieselbe *trans*-Verbindung (β -Bixin) geben. Dieser Versuch, der zwischen den Formeln III und IV entscheiden sollte, ist daran gescheitert, daß wir bisher Iso-bixin auch nach den Angaben

⁸⁾ R. Kuhn, A. Winterstein u. H. Roth, B. **64**, 333 [1931].

⁹⁾ R. Kuhn u. A. Winterstein, B. **65**, 646 [1932].

¹⁰⁾ R. **30**, 1 [1911]; vergl. auch J. Herzog u. F. Faltis, A. **431**, 40 [1923].

¹¹⁾ B. **65**, 646 [1932].

von van Hasselt nicht gewinnen konnten. Die symmetrische Verteilung der Methylgruppen im Bixin (IV), die durch die Ergebnisse des oxydativen und thermischen Abbaues sehr wahrscheinlich geworden ist, haben P. Karrer, P. Benz, R. Morf, H. Raudnitz, M. Stoll und T. Takahashi¹²⁾ durch Synthese des Perhydro-norbixins, das als Diamid und Di(tribrom)-anilid identifiziert wurde, bewiesen. Für das Crocetin, das nach R. Kuhn und F. L'Orsa¹³⁾ eine Tetramethyl-tetradeca-heptaen-dicarbonsäure der Formel $C_{20}H_{24}O_4$ darstellt und vom Nor-bixin durch beiderseitigen Abbau von zwei $=CH-COOH$ abzuleiten ist, wird in derselben Mitteilung die der Bixin-Formel IV entsprechende Verteilung der Methylene (V) nachgewiesen. Crocetin-dimethylester gibt der Formel V gemäß beim thermischen Abbau keine Toluylsäure. Wir erhielten neben den Kohlenwasserstoffen in einer Ausbeute von 10% eine hellgelbe, schön krystallisierende Verbindung vom Schmp. 135° und der Zusammensetzung $C_{18}H_{22}O_4$, die den Dimethylester einer Tetramethyl-octatetraen-dicarbonsäure $C_{14}H_{18}O_4$ darstellt. Mit dieser Verbindung ging im Hochvakuum auch etwas Crocetin-dimethylester über. Es ist das einzige Beispiel für Flüchtigkeit ohne Zersetzung, dem wir bei Carotin-Farbstoffen begegnet sind.

Beschreibung der Versuche.

Ausführung der thermischen Zersetzung.

Die Carotinoide wurden in starkwandige Kugelhöhen von 90 ccm Inhalt gefüllt. Die 6 mm weiten, 30 cm langen, schwach abgeboenen Ausatzrohre trugen in Abständen von 7 und 15 cm von der Hauptkugel noch zwei kleinere kugelige Erweiterungen. Der an den Wandungen haftende Farbstoff wurde mit Chloroform sorgfältig heruntergespült und das Chloroform am Wasserbade so abdestilliert, daß vom Farbstoff nichts an der oberen Hälfte der Kugel haften blieb. Man erhitzte zunächst im Ölbad unter 1 mm bis auf 110°, wechselte dann die Vorlage, die mit Kohlensäureschnee-Aceton gekühlt war, und steigerte die Temperatur langsam bis zum eben beginnenden Schmelzen weiter. Die vorsichtige thermische Zersetzung benötigte in der Regel mindestens 2 Stdn.

Azafrin.

Die Wurzelstöcke der Azafrin-Pflanzen¹⁴⁾ wiesen vielfach Ausblühungen auf, die bis zu 15% Farbstoff enthielten. Die luft-trocknen Wurzeln wurden grob gemahlen und die harten Wurzelstöcke in einer Kugelmühle fein pulverisiert. Das feine Pulver wurde mit den grob gemahlenen Wurzeln gut gemischt und in Anteilen von 2 kg mit 3 l Aceton in einem Extraktionsapparat erschöpft (8 Stdn.). Man läßt über Nacht stehen, filtriert von einer braunen, gallert-artigen Masse ab und dampft das Aceton bis auf etwa 100 ccm ab, wobei alles zu einem Krystallbrei erstarrt. Man fügt nun 200 ccm Toluol zu, saugt ab und wäscht mit Toluol. Aus 15 kg Wurzeln erhielten wir auf diese Weise 250 g 90-proz. Farbstoff. Zur Reinigung wurde aus einem Gemisch Aceton-Toluol umkrystallisiert, zur Analyse noch 2-mal aus Toluol. Schmp. 212–214° (kor., Berl).

3.804 mg Stbst.: 10.645 mg CO_2 , 3.035 mg H_2O . — 3.865 mg Stbst.: 10.81 mg CO_2 , 3.10 mg H_2O . — 3.545 mg Stbst.: 9.91 mg CO_2 , 2.83 mg H_2O .
 $C_{28}H_{40}O_4$ (440.3). Ber. C 76.31, H 9.16. Gef. C 76.37, 76.28, 76.24, H 8.93, 8.98, 8.94.

¹²⁾ Helv. chim. Acta 15, 1218 [1932].

¹³⁾ B. 64, 1732 [1931].

¹⁴⁾ Dem Schweizerischen Konsulat in Asunción (Paraguay) sind wir wiederum für die Beschaffung des Materials zu großem Dank verpflichtet.

Azafrin-methylester wurde in bekannter Weise mit Diazo-methan in ätherischer Lösung dargestellt. Schmp. 193° (korr., Berl.).

3.753 mg Sbst.: 10.54 mg CO_2 , 3.03 mg H_2O . — 3.758 mg Sbst.: 10.54 mg CO_2 , 2.09 mg H_2O . — 5.127 mg Sbst.: 2.687 mg AgJ. — 5.270 mg Sbst.: 2.830 mg AgJ.

$\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{O}_4$ (454.3). Ber. C 76.60, H 9.32, OCH_3 6.32.

Gef. „ 76.59, 76.50, „ 9.10, 9.17, „ 6.92, 7.09.

Thermische Zersetzung: 10 g Azafrin wurden unter 1 mm im Luftbade langsam auf 190 – 210° erhitzt, so daß die Substanz eben zu schmelzen begann. Wenn die Schmelztemperatur erreicht ist, beginnt sich die *m*-Toluylsäure, neben wenig Öl, im herausragenden Rohr krystallinisch abzuscheiden. Bei höherer Temperatur destilliert ein hellgelbes, zähes Öl, das etwa 30 % des angewandten Azafrins ausmacht. Es besitzt stark terpen-artigen Geruch. In der Kältevorlage sammelten sich 0.7 g Kohlenwasserstoffe an. Der Rückstand in der Kugel erstarrte zu einer hellgelben, glasigen Masse.

Die Toluylsäure-Fraktion wurde mit Äther aus dem Rohr gelöst und mehrmals aus wenig Wasser umkrystallisiert. Nach Sublimation unter 1 mm bei 100° schmolz sie bei 110 – 111° und gab mit reiner *m*-Toluylsäure keine Schmelzpunkts-Depression.

3.878 mg Sbst.: 10.06 mg CO_2 , 2.09 mg H_2O . — 3.391 mg Sbst.: 8.81 mg CO_2 , 1.83 mg H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$. Ber. C 70.60, H 5.93. Gef. C 70.75, 70.85, H 6.03, 6.04.

Insgesamt wurden aus 40 g Azafrin 20 mg analysenreine *m*-Toluylsäure erhalten. Den Inhalt der Kältevorlage erhitzen wir mit 30 ccm Wasser, 5 ccm *n*-Sodalösung und einem geringen Überschuß an Kaliumpermanganat 12 Stdn. unter Rückfluß. Die entstandenen Carbonsäuren wurden in viel Äther aufgenommen und im Hochvakuum fraktioniert. Bei 90° Badtemperatur sublimierte die Benzoesäure (Schmp. und Misch-Schmp. 120°), bei etwa 120° folgte die Iso-phthalsäure. Die Benzoesäure wurde mit Äther-Petroläther 1:1 herausgelöst. Die Iso-phthalsäure wurde im Destillationsrohr mit ätherischer Diazo-methan-Lösung behandelt. Der gebildete Dimethylester zeigte den Schmp. 63° . Das Gemisch der Carbonsäuren bestand aus etwa 80 % Benzoesäure und 20 % Iso-phthalsäure.

10 g Azafrin-methylester lieferten bei 170 – 190° unter gleichen Bedingungen kein krystallinisches Sublimat, sondern ein hellgelbes Öl, das intensiv nach Toluylsäure-methylester roch. Die Ester-Fraktion wurde mit Petroläther behandelt, wobei der Ester in Lösung ging, während viel harzige Substanz ungelöst blieb. Nach dem Verseifen wurde die freie *m*-Toluylsäure in Äther übergeführt und durch Sublimation im Hochvakuum gereinigt. Schmp. und Misch-Schmp. mit *m*-Toluylsäure 110° .

Bixin.

Als Ausgangsmaterial verwendeten wir „pâte de rocou“, die in luft-dicht abgeschlossenen Blechbüchsen in den Handel kommt und wohl das beste Material zur Darstellung von Bixin sein dürfte. Der rote Teig wird mit Methanol angerührt und das Bixin durch Zusatz der eben erforderlichen Menge konz. Ammoniak als Ammoniumsalz in Lösung gebracht. Aus der alkohol. Lösung fällt das rohe Bixin auf Zusatz von Eisessig als rotes Pulver aus, das abgenutscht und mit Methanol gewaschen wird. Zur Reinigung extrahierten wir das Rohprodukt in einem Extraktionsapparat mit einem Gemisch von Chloroform-Alkohol 1:1. Aus 25 kg „pâte de rocou“ erhielten wir 500 g reines Bixin.

Thermischer Abbau: 50 g Bixin vom Schmp. 194–196° wurden in 5 Chargen bei etwa 2 mm im Ölbad erhitzt. Zwischen 190–200° ging ein schwach gelbes Öl über, das teilweise krystallinisch erstarrte. Bei 200–220° folgte ein zähflüssiges, gelbes Öl, das nur wenige Krystalle ausschied. Diese zweiten Fraktionen, die stark nach Toluylsäure-methylester rochen, wurden vereinigt und lieferten bei vorsichtiger Fraktionierung neben dem Ester noch eine kleine Krystallfraktion. Die beim Erhitzen mit freier Flamme erhaltene dritte Fraktion (etwa 20 % des angewandten Bixins) wurde mit Petroläther behandelt, um allfällig darin enthaltenen Ester herauszulösen. Der im Petroläther unlösliche Rückstand wurde in Äther aufgenommen. Beim Schütteln mit Sodalösung ging eine beträchtliche Menge saurer Anteile in Lösung, die beim Ansäuern als harzige Masse ausfielen. Bei der Oxydation mit alkalischem Permanganat erhitzte sich die Lösung dieser Säuren bei jeweiligem Zusatz des Permanganats. Zur vollständigen Oxydation waren sehr große Mengen Permanganat notwendig. Nach dem Abtrennen des Braunsteins wurde die Lösung angesäuert, wobei eine kleine Menge Iso-phthalsäure ausfiel (etwa 50 mg aus 50 g Bixin), die als Dimethylester charakterisiert wurde.

5.291 mg Sbst.: 11.215 mg CO₂, 1.80 mg H₂O. — 5.252 mg Sbst.: 11.155 mg CO₂, 1.80 mg H₂O.

C₈H₆O₄. Ber. C 57.83, H 3.61. Gef. C 57.82, 57.93, H 3.81, 3.84.

Die flüssigen Kohlenwasserstoffe aus der Kältevorlage (sehr regelmäßig 1.5 g aus 10 g Bixin) gaben nach der Oxydation mit soda-alkalischem Permanganat (2 g Kohlenwasserstoff, 150 ccm Wasser, 20 ccm *n*/₁-Soda, 11 g Permanganat in kleinen Anteilen, 12 Std. unter Rückfluß) 1.2 g Iso-phthalsäure und 0.2 g Benzoesäure. Fluorescein-Probe auf *o*-Phthalsäure unsicher.

Die erste Fraktion des Bixin-Destillates wurde in 50 ccm Äther gelöst und mit 100 ccm Petroläther versetzt, wobei eine geringe Fällung entstand, die abgetrennt wurde. Wir schüttelten mit sehr verdünnter Sodalösung aus, säuerten an, nahmen in Äther auf und kochten den Verdampfungsrückstand der Äther-Lösung mit 50 ccm Wasser aus. Dabei verblieb viel harziger Rückstand. Die wäßrige Lösung wurde ausgeäthert und die freie Säure im Hochvakuum destilliert. Die Destillate sind auf möglichst kleinem Raum im Rohr zu sammeln. Sie enthalten nur noch etwa 30 % einer öligen Verunreinigung und erstarren nach einiger Zeit derb-krystallinisch, so daß sie auf Ton abgepreßt werden können. Hochvakuum-Destillation und Abpressen auf Ton, nötigenfalls Umkrystallisieren aus wenig Wasser, werden wiederholt, bis der Schmp. 110–111° erreicht ist. 96 g Bixin lieferten 12 mg reine *m*-Toluylsäure (0.03 % d. Th.).

3.652 mg Sbst.: 9.415 mg CO₂, 2.10 mg H₂O.

C₈H₆O₂. Ber. C 70.60, H 5.93. Gef. C 70.31, H 6.32.

Die mit Soda ausgeschüttelte Äther-Lösung der ersten Fraktion wurde verdampft, mit 10-proz. methylalkohol. Kalilauge verseift und in der oben beschriebenen Weise auf Toluylsäure verarbeitet. Bei der Fraktionierung unter 1 mm erhielten wir 8 mg reine *m*-Toluylsäure vom Schmp. 110° (Misch-Schmp. 110°), ferner in minimaler Menge eine bei 186–187° schmelzende farblose, schön krystallisierende Säure (vergl. unter Methyl-bixin).

Thermische Zersetzung von Methyl-bixin: 16 g Methyl-bixin vom Schmp. 163°, auf 2 Kugeln verteilt, gaben unter 2 mm zwischen 160–170°

(Ölbad) etwa 0.1 g teilweise erstarrendes Destillat, zwischen 170–200° annähernd gleichviel klares Öl, bei 200–230° ein dickflüssiges Destillat. Beim weiteren Erhitzen mit freier Flamme gingen noch etwa 5 g zähes, bräunliches Öl über. Die erste und zweite Fraktion wurde vereinigt und mit Petroläther behandelt, wobei der größte Teil ungelöst blieb. Nach dem Verdampfen des Petroläthers hinterblieb eine kleine Menge eines nach Toluylsäure-ester riechenden Öls, aus welchem sich nach einigem Stehen ziemlich derbe Krystalle abschieden, die einen höheren Schmp. hatten als *p*-Toluylsäure-ester. Der Rückstand wurde ohne weitere Fraktionierung verseift und die Säuren im Vakuum fraktioniert. Zwischen 90–110° sublimierte die *m*-Toluylsäure, die auf die oben angegebene Weise gereinigt wurde und einen Schmp. von 109° (Misch-Schmp. 109–110°) zeigte. Zwischen 140–150° ging eine zweite, rasch krystallisierende Säure über, die scharf bei 187° schmolz und mit *p*-Toluylsäure eine Schmelzpunkts-Depression gab.

Daß diese Säure nicht mit *p*-Toluylsäure identisch sein kann, ergibt auch die Analyse: 3.905 mg Subst.: 11.40 mg CO₂, 3.70 mg H₂O. Gef. C 79.62, H 10.61.

In der Kältevorlage hatten sich 2.3 g Kohlenwasserstoffe angesammelt. Aus 5 g β -Bixin-methylester wurden 0.75 g leicht flüchtiger Kohlenwasserstoff erhalten. Auch aus Dihydro-bixin erhielten wir reichlich *m*-Xylol. Die Identifizierung erfolgte, außer durch Oxydation, auch durch Darstellung von Trinitro-*m*-xylol vom Schmp. und Misch-Schmp. 180°. β -Bixin verhält sich genau gleich wie Bixin.

Crocetin.

Die thermische Zersetzung des Crocetin-dimethylesters wurde durch Erhitzen auf 200–210° bewerkstelligt. In der Kältevorlage wurden in einem Ansatz von 5 g Crocetin-dimethylester 0.4 g Kohlenwasserstoffe erhalten, die bei der Oxydation ein Säure-Gemisch von 75% Benzoesäure und 25% Iso-phthalsäure lieferten. In der zweiten Kugel hatten sich Spuren eines farblosen, teilweise erstarrenden Öls angesammelt, aus dem keine *m*-Toluylsäure erhalten werden konnte. Der Crocetin-dimethylester hinterläßt bei der thermischen Zersetzung fast keinen Rückstand, aus der Hauptfraktion läßt sich in einer Ausbeute von etwa 10% d. Th. eine 4-fach ungesättigte Dicarbonsäure isolieren, über die wir in anderem Zusammenhang ausführlich berichten.

Lycopin.

2.2 g Lycopin wurden bei 1 mm der thermischen Zersetzung unterworfen. Bei 180° trat starkes Schäumen auf, so daß das weitere Erhitzen unter Atmosphärendruck fortgesetzt wurde. Der Kolben wurde mit freier Flamme erhitzt. Im Kühlgefäß hatten sich 1.5 ccm Destillat angesammelt, welches bei der Fraktionierung 1 ccm leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe (bis 145°) gab. Die Oxydation lieferte ein Gemisch von etwa 75% Phthalsäure und 25% Benzoesäure. Die zweite Fraktion (bis 180°) war dickflüssig und roch deutlich pfefferminz-artig. Die dritte Fraktion (bis 310°) erstarrte zum größten Teil krystallinisch.

Carotin.

5 g Carotin (etwa 75% β - und 25% α -Carotin) wurden im Verlauf von 1/4 Stde. bei einem Druck von 1 mm zum Schmelzen gebracht. Die Temperatur

wurde im Verlauf von 45 Min. allmählich auf 220° gesteigert, wobei 2 g nur schwach gelb gefärbtes Destillat sich in den Kugeln ansammelten. In der Kältevorlage fanden sich etwa 0.2—0.3 ccm leicht flüchtiger Anteil. Bei der Oxydation wurden daraus 23 mg Iso-phthalsäure und 4.3 mg Benzoesäure erhalten. Mit den 23 mg Iso-phthalsäure führten wir eine Fluorescein-Probe durch, welche deutlich für die Anwesenheit von o-Phthalsäure (gelbgrüne Fluoreszenz) sprach.

Zea-xanthin.

6 g Zea-xanthin aus *Physalis*¹⁵⁾ vom Schmp. 200° wurden unter 2 mm Druck der thermischen Zersetzung unterworfen. Zwischen 190—200° ging eine schwach gelb gefärbte Fraktion über, die zu einem kleinen Teil krystallinisch erstarrte. Eine etwas größere Krystallfraktion lieferte die bis 205° überg gehende zweite Fraktion. Die dritte Fraktion (bis 220°) stellte ein zähflüssiges Öl dar. Die erste und zweite Fraktion wurden vereinigt und nochmals sorgfältig fraktioniert, so daß die Krystalle nach Abpressen auf Ton fast frei von öligen Begleitern und unter 1 mm bei 70—80° sublimierbar waren. Ausbeute aus 6 g Zea-xanthin 5 mg Kohlenwasserstoff vom Schmp. 103—103.5° (korr., Berl).

1.962 mg Sbst.: 6.59 mg CO₂, 1.44 mg H₂O. — Gef. C 91.60, H 8.21.

Molekulargew.-Best. (in Campher): 0.357, 0.393 mg Sbst.: $\Delta = 16.2, 28.8^\circ$. — M.-G. = 157, 150.

In der Kältevorlage hatte sich eine kleine Menge Kohlenwasserstoff angesammelt, aus dem nach der Oxydation mit Permanganat etwas Benzoesäure und eine sehr kleine Menge Iso-phthalsäure (als Ester identifiziert) erhalten wurde.

Hrn. E. Berl (Darmstadt) sind wir sehr zu Dank verpflichtet für eine quantitative Fraktionierung des Toluol-Xylol-Gemisches aus Bixin.

Frl. U. Ehrenberg danken wir für die eifrige und geschickte Ausführung der thermischen Zersetzungen.

379. Richard Kuhn und Christoph Grundmann: Die Konstitution des Lycopins.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Vorgetragen am Stiftungsfest des Bezirksvereins Deutscher Chemiker,
Breslau am 29. Oktober 1932; eingegangen am 19. November 1932.)

Die Polyen-Natur der Carotin-Farbstoffe¹⁾ macht es verständlich, daß der nach üblichen Methoden ausgeführte oxydative Abbau, bei dem alle Doppelbindungen zerstört werden, verhältnismäßig kleine Bruchstücke liefert. Schlußfolgerungen auf die Konstitution des Ausgangsmaterials können daraus, soweit es sich um den Bereich der charakteristischen

¹⁵⁾ R. Kuhn, A. Winterstein u. W. Kaufmann, B. 68, 1489 [1930].

¹⁾ Carotinoide sind, streng genommen und ursprünglich, nur die dem Carotin verwandten Farbstoffe. Der von uns benutzte Ausdruck Carotin-Farbstoffe faßt die Carotine selbst (α - und β -Carotin) mit den Carotinoiden zusammen. Diese Benennung nach den Stammsubstanzen entspricht den gebräuchlichen Bezeichnungen Indigo-Farbstoffe, Anthrachinon-Farbstoffe, Triphenyl-methan-Farbstoffe u. a.