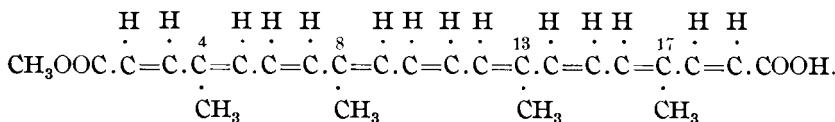


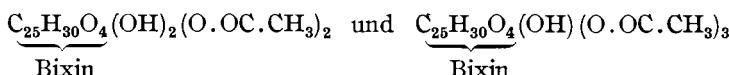
76. F. Vieböck:  
Über eine neuartige, schonende Oxydation des Bixins.

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Universitäts-Laborat. Wien.]  
(Eingegangen am 25. Januar 1934.)

In den Aufbau des Bixins, des Farbstoffs der Bixa Orellana L., haben wir zuletzt durch die Arbeiten von R. Kuhn und P. Karrer Einblick gewonnen. Demnach gehört das Bixin zu den natürlichen Vertretern der Polyene und ist der Halb-(Methyl-)ester einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 9 Doppelbindungen und 4 seitenständigen Methylen. Die beiden Carboxyle sind endständig (Ozon-Abbau)<sup>1)</sup>. Über die Stellung der beiden den Carboxylen zunächstliegenden Methyl-Gruppen sind wir unterrichtet durch die thermische Zersetzung (Kuhn), sowie durch Oxydation des Tetrahydro-bixins (Karrer) und durch systematische Verkürzung der Kette des Perhydro-norbixins nach einem von Karrer eingeführten Verfahren. Die Stellung der beiden mittleren Methyl-Gruppen geht aus der Identität des Perhydro-norbixins mit der von Karrer<sup>2)</sup> synthetisch hergestellten 4.8.13.17-Tetramethyl-eikosandisäure-(1.20) hervor. Demnach besitzt das Bixin folgenden Bau:



In der vorliegenden Mitteilung kann gezeigt werden, daß von den 9 Doppelbindungen eine bzw. zwei besonders reaktionsfähig sind. Schüttelt man nämlich in Eisessig suspendiertes Bixin mit Manganiacetatlösung, so kommt es zu einer raschen Aufnahme von 2 Sauerstoff-Atomen, während der Verbrauch eines dritten einige Tage dauert. Das gleiche Verhalten zeigen Nor-bixin und Methyl-bixin, nur daß bei letzterem die Oxydation etwas langsamer verläuft. In jedem Fall erhält man beim Ausgießen in Wasser unlösliche, amorphe Substanzen von chrom-gelber Farbe. Die Lösungen sind orange-gelb, das Pulver hell-gelb. Nach den Analysen enthalten sie Hydroxyl und Acetoxyl, und zwar liegen Gemische aus Körpern mit 2 Hydroxylen und 2 Acetoxylen bzw. 1 Hydroxyl und 3 Acetoxylen vor. Oxydiert man bei Anwesenheit von Essigsäure-anhydrid, so entsteht ausschließlich ein Triacetat. Das noch vorhandene Hydroxyl dürfte tertiär sein, denn es konnte bisher nicht acetyliert werden. Schärfere Acetylierungs-Methoden führen allerdings zur Zersetzung. Die Formeln der Oxydations-Produkte können daher folgendermaßen wiedergegeben werden:



Gut stimmende Analysen-Werte sind nur bei den Oxydations-Produkten des Methyl-bixins zu erhalten, denn beim Bixin und Nor-bixin treten Unregelmäßigkeiten durch teilweise Lacton- bzw. Lactid-Bildung auf.

<sup>1)</sup> I. I. Riukes u. van Hasselt, Chem. Weekblad 1917, 81.

<sup>2)</sup> Helv. chim. Acta 15, 1218 [1932].

Auffällig leicht wird aus den gelben Körpern 1 Mol Essigsäure abgespalten. Genauer verfolgt wurde diese Reaktion bei einem Triacetat des Methyl-bixins. Erhitzt man die Substanz in Eisessig, so entsteht sehr rasch eine intensiv rote Lösung. Der daraus isolierte rote Körper ist um 1 Mol Essigsäure ärmer als die Ausgangs-Substanz. Das Hydroxyl bleibt erhalten. Die Farbvertiefung entspräche der Rückbildung einer Doppelbindung, die mit den bereits vorhandenen, farbgebenden in Konjugation befindlich sein müßte. Wenn man das Vorhandensein einer tertiären Acetoxyl-Gruppe im gelben Körper ausschließt, dann müßte der rote Körper ein Enol-Acetat sein. Einfaches Erhitzen bei 110° im Stickstoff-Strom führt zu keiner Abspaltung von Essigsäure. Beim entsprechenden Derivat des Bixins wird bei 110° 1 Mol Wasser abgespalten, und zwar unter Lacton- oder Lactid-Bildung, denn der neu entstandene Körper ist keine Säure mehr. In der Farbe tritt eher eine Aufhellung ein.

Eine ähnliche Reaktion wie beim Erhitzen in Eisessig muß bei der alkalischen Verseifung vor sich gehen, denn man erhält, an Stelle der zu erwartenden Tetraoxy-dicarbonsäure, eine Dicarbonsäure, die nur 2 Hydroxyle und einen Sauerstoff trägt, der wahrscheinlich einer Carbonyl-Gruppe angehört. Gleichzeitig ist wieder starke Farbvertiefung zu konstatieren. Für das Vorhandensein einer Carboxyl-Gruppe spräche die Bildung von Kondensations-Produkten mit Phenyl-hydrazin. Auch die gelben Acetate verhalten sich gegen Phenyl-hydrazin bereits wie eine Keto-säure, wie es auch von anderen Dioxy-säuren bekannt ist.

Die Verseifung der hydrierten Körper liefert ebenfalls nur eine Dioxy-ketosäure. Es war ursprünglich beabsichtigt, die Hydrierungs-Produkte durch Oxydation mit Kaliumpermanganat abzubauen. Leider mußte dieser Weg wegen verschiedener Schwierigkeiten aufgegeben werden.

Erfolgreich war hingegen die Spaltung nach der Methode von Criegee<sup>3)</sup> mit Bleitetraacetat. Wegen der Neigung der freien Säure zur teilweisen Lacton- bzw. Lactid-Bildung mußte der Ester verwendet werden. Auf diesem Wege gelang es, bisher allerdings mit schlechten Ausbeuten, einen Ester-aldehyd  $C_{13}H_{24}O_3$  zu isolieren, der ein angenehm riechendes, dünnflüssiges Öl ist, das an der Luft Sauerstoff unter Peroxyd-Bildung aufnimmt. Aus diesem Grunde erhält man nach wiederholtem Destillieren an Stelle des reinen Aldehyds eine Mischung mit der Ester-säure. Die gleiche Ester-säure wurde auch durch Chromsäure-Oxydation erhalten. Die Einheitlichkeit dieser Ester-säure wurde bis jetzt dadurch recht wahrscheinlich gemacht, daß, nach dem Zerlegen in 3 Fraktionen, die erste und dritte Fraktion ein schwerlösliches Silbersalz von der gleichen Zusammensetzung ergaben. Außer dem erwähnten Ester-aldehyd, der durch eine genaue Halbierung des Moleküls entsteht, konnte noch eine kleine Menge eines höher siedenden Anteils isoliert werden, dessen genauere Untersuchung aber noch aussteht. Die entsprechenden Ergänzungsstücke hierzu, die kleinere Stücke als das halbe Molekül darstellen müßten, konnten bisher nur in ganz verschwindendem Ausmaße konstatiert werden. Es fehlen außerdem die Spaltstücke, die den vermutlichen Keton-Sauerstoff tragen. Wahrscheinlich gehen sie bei der bisherigen Art der Aufarbeitung verloren und stecken in den großen Mengen des harzigen, nicht destillierbaren Rückstandes. Dieser

<sup>3)</sup> A. 507, 159.

Rückstand kann nicht ungespaltene Substanz sein, weil die Mischung vor der Destillation das halbe Molekulargewicht zeigt.

Die Hauptursache der schlechten Ausbeuten dürfte in dem unbefriedigenden Verlauf der Hydrierung zu suchen sein. Es gelang nämlich, aus bisher unbekannten Gründen, nur selten, den theoretischen Wasserstoff-Verbrauch zu erreichen, so daß die zur Spaltung verwendete Substanz noch kleine Mengen des ungesättigten Körpers enthielt, was die Verharzung begünstigen mag.

Da bei der Oxydation des Bixins mit Manganiacetat von den 9 Doppelbindungen nur 2 angegriffen werden, ist eine große Zahl von Isomeren möglich. Wären die Substanzen einheitlich, dann könnte man aus ihrer Farbe, mit Hilfe der von R. Kuhn aufgestellten Farbigkeits-Reihe der Polyene, gewisse Rückschlüsse auf den Ort des Angriffes der Oxydation ziehen. In mancher Hinsicht verhalten sie sich allerdings so, als läge keine Mischung von Isomeren vor, so z. B. ist immer 1 Hydroxyl nicht acetylierbar, kann 1 Mol. Essigsäure oder Wasser abgespalten werden usw. Man darf daher vermuten, daß eine Stelle des Angriffs allen Isomeren gemeinsam ist.

Dementsprechend wurde auch versucht, Mono-oxydations-Produkte herzustellen, was durch Oxydation in Chloroform-Lösung gelang. So konnte beim Methyl-bixin ein Oxydations-Produkt erhalten werden, das ein Hydroxyl und 1 Acetoxyd enthielt und orange-gelb gefärbt war. Mit dieser Farbe stünde ein Angriff in der Mitte nicht im Widerspruch. Beim Bixin verläuft diese Oxydation außerordentlich rasch, dabei entsteht ein roter Körper, was einen anderen oder nicht einheitlichen Verlauf vermuten läßt. Bei der Spaltung dieses Mono-oxydations-Produktes konnte ebenfalls wieder, mit etwas besseren Ausbeuten, eine Halbierung des Moleküls konstatiert werden.

Leider mußte ich aber gerade in diesem aussichtsreichen Stadium die Arbeit unterbrechen, weil derzeit das Ausgangsmaterial nirgends zu beschaffen ist. Speziell das Studium der farbigen Körper mußte unterbleiben, weil ich sie zuerst auf ihre Eignung für Abbau-Zwecke überprüfen wollte. Ich möchte mir aber dieses Gebiet reservieren. Es sollen vor allen noch die erhaltenen Spaltprodukte in größerer Menge hergestellt und durch Synthese ev. Abbau identifiziert werden, denn ich halte es für sehr wertvoll, daß es zum erstenmal gelungen ist, das Molekül in der Mitte zu spalten. Dieser Angriff erinnert an die im Organismus stattfindende, allerdings hydrolytische Spaltung des  $\beta$ -Carotins in 2 Vitamin-A-Hälften.

### Beschreibung der Versuche.

Bereitung der Manganiacetat-Lösung: 2—3 g feinst gepulvertes Kaliumpermanganat werden mit der doppelten Menge wasser-freiem Manganoacetat und 100 ccm Eisessig 1 Stde. auf der Maschine geschüttelt. Die erwachsene dunkelbraune Lösung wird filtriert und der Gehalt jodometrisch bestimmt.

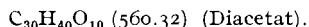
### Oxydation mit 2 Sauerstoffatomen.

Methyl-bixin wurde in Eisessig suspendiert und mit überschüssiger gemessener Manganiacetat-Lösung versetzt. Nach einem Verbrauch von 2 Sauerstoff-Atomen wurde filtriert und durch Ausgießen in eine Lösung von 20 g Natriumsulfat und 1 g Natriumsulfit in 1 l Wasser gefällt. Der flockige Niederschlag, der sich rasch zusammenballte, wurde abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen. Hierauf wurde im Vakuum über Ätzkali

getrocknet. Die Analysen sprechen für ein Gemisch von  $\frac{2}{3}$  Diacetat und  $\frac{1}{3}$  Triacetat eines Tetrahydro-tetraoxy-methyl-bixins.

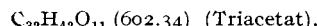
Bei der Darstellung des Triacetats wurde mit einer Manganiacetat-Lösung gearbeitet, die etwa 30% Essigsäure-anhydrid enthielt. Bei der Fällung mit Wasser entsteht zuerst eine zähe, essigsäure-anhydrid-haltige Masse. Es wurde daher mit Alkohol aufgenommen und nach einiger Zeit wieder gefällt.

5.352 mg Sbst.: 12.564 mg CO<sub>2</sub>, 3.260 mg H<sub>2</sub>O. — 4.554 mg Sbst.: 10.686 mg CO<sub>2</sub>, 2.880 mg H<sub>2</sub>O. — Methoxyl-Bestimmung (Zeisel-Vieböck): 3.833 mg Sbst.: 7.86 ccm  $\frac{1}{100}\text{-n}$ . Thiosulfat-Lösg. — Molekulargewichts-Bestimmung (Rast): 1.717 mg Sbst. in 19.53 mg Campher;  $\Delta = 6^\circ$ . — Äquiv.-Gew. (alkohol.-wäbrig. Verseifung): 0.0581 g Sbst.: 4.39 ccm  $\frac{1}{10}\text{-n}$ . Lauge.



Ber. C 64.25, H 7.20, CH<sub>3</sub>O 11.07, Äquiv.-Gew. 140.08. Mol.-Gew. 560.32.  
Gef., 64.02, 64.00, 6.85, 7.08, 10.60, „ 132.34, „, „ 586.0.

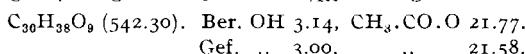
3.655 mg Sbst.: 8.566 mg CO<sub>2</sub>, 2.337 mg H<sub>2</sub>O. — 3.187 mg Sbst.: 7.427 mg CO<sub>2</sub>, 1.985 mg H<sub>2</sub>O. — Methoxyl-Bestimmung (Zeisel-Vieböck): 8.212 mg Sbst., 16.52 mg  $\frac{1}{100}\text{-n}$ . Thiosulfat-Lösg. — Zerewitinoff-Bestimmung: 17.9 mg Sbst.: 0.84 ccm Methan (18.9°, 741 mm). — Acetyl-Bestimmung: 15.60 mg Sbst.: 7.82 ccm  $\frac{1}{100}\text{-n}$ . Lauge. — 20.55 mg Sbst.: 10.28 ccm  $\frac{1}{100}\text{-n}$ . Lauge. — Äquiv.-Gew.: 0.1140 g Sbst.: 9.49 ccm  $\frac{1}{10}\text{-n}$ . Lauge (kalt). — 0.1336 g Sbst.: 11.22 ccm  $\frac{1}{10}\text{-n}$ . Lauge (heiß).



Ber. C 63.75, H 7.03, CH<sub>3</sub>O 10.30, OH 2.82, CH<sub>3</sub>.CO.O 29.40, Äquiv.-Gew. 120.46.  
Gef. C 63.92, 63.56, H 7.15, 7.03, CH<sub>3</sub>O 10.40, OH 3.25, CH<sub>3</sub>.CO.O 29.58, 29.52,  
Äquiv.-Gew. 120.12, 119.07.

Beim Erhitzen des gelben Triacetates in Eisessig entstand ein roter Körper. Man kann auf seine Bildung sofort hinarbeiten, wenn man Methylbixin mit der berechneten Menge Manganiacetat in der Wärme oxydiert.

Zerewitinoff-Bestimmung: 18.6 mg Sbst.: 0.80 ccm Methan (17.2°, 742 mm). — Acetyl-Bestimmung: 14.0 mg Sbst.: 5.12 ccm  $\frac{1}{100}\text{-n}$ . Lauge.



Bixin: Die Oxydation verläuft beim Bixin bedeutend rascher als beim Methyl-bixin, so daß man mit berechneten Mengen Manganiacetat arbeiten kann. Dieses wurde in etwa 4 Anteilen unter kräftigem Schütteln zugesetzt. Zwischendurch wurde gekühlt. Knapp vor Beendigung der Oxydation wurde filtriert. Um die Bildung des roten Körpers, die beim Bixin besonders leicht verläuft, zu vermeiden, wurde sofort aufgearbeitet.

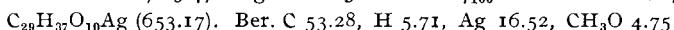
Durch Fällen mit alkohol. Silbernitrat-Lösung wurde aus dem Natriumsalz des Diacetates das Silbersalz hergestellt.

Bei der Oxydation in Gegenwart von Essigsäure-anhydrid erhält man Präparate, deren Acetyl-Gehalt recht nahe bei den für das Triacetat berechneten liegt. Wegen der bereits erwähnten Lacton-Bildung können die einzelnen Werte für Hydroxyl und Acetyl usw. bei verschiedenen Darstellungen verschieden sein und immer nur an ein und demselben Präparat verglichen werden.

4.720 mg Sbst.: 10.910 mg CO<sub>2</sub>, 2.995 mg H<sub>2</sub>O. — 4.186 mg Sbst.: 9.720 mg CO<sub>2</sub>, 2.510 mg H<sub>2</sub>O. — Methoxyl-Bestimmung (Zeisel-Vieböck): 4.375 mg Sbst.: 4.556 ccm  $\frac{1}{100}\text{-n}$ . Thiosulfat-Lösg. — Äquiv.-Gew.: 0.1011 g Sbst.: 1.80 ccm  $\frac{1}{10}\text{-n}$ . Lauge (direkt titrierbar), 7.15 ccm  $\frac{1}{10}\text{-n}$ . Lauge (nach Verseifung). — Mol.-Gew.-Bestimmung (Rast): 1.357 mg Sbst. in 12.412 mg Campher;  $\Delta = 7.75^\circ$ .

$C_{29}H_{38}O_{10}$ (Diacetat).			
Ber. C 63.70,	H 7.01,	$CH_3O$ 5.68, Äquiv.-Gew. I. 546.30, II. 136.57,	Mol.-Gew. 546.30.
Gef., 63.04, 63.33, .. 7.10, 6.71, .. 5.38, ..		I. 561.0, II. 141.40,	Mol.-Gew. 564.27.

5.584 mg Sbst.: 10.840 mg  $CO_2$ , 2.947 mg  $H_2O$ , 0.910 mg Ag. — Methoxyl-Bestimmung (Zeisel-Vieböck): 5.471 mg Sbst.: 5.028 ccm  $\frac{1}{100}\text{-}n.$  Thiosulfat-Lösg.



Gef., 52.94, .. 5.91, .. 16.30, .. 4.75.

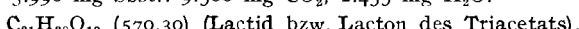
3.600 mg Sbst.: 8.350 mg  $CO_2$ , 2.190 mg  $H_2O$ . — Methoxyl-Bestimmung (Zeisel-Vieböck): 5.218 mg Sbst.: 5.514 ccm  $\frac{1}{10}\text{-}n.$  Thiosulfat-Lösg. — 8.848 mg Sbst.: 9.306 mg  $\frac{1}{100}\text{-}n.$  Thiosulfat-Lösg. — Zerewitinoff-Bestimmung: 43.8 mg Sbst.: 3.68 ccm Methan (21°, 746 mm). — 43.5 mg Sbst.: 3.69 ccm Methan (19°, 747 mm). — Acetyl-Bestimmung: 20.1 mg Sbst.: 10.05 ccm  $\frac{1}{100}\text{-}n.$  Lauge. — 26.10 mg Sbst.: 12.68 ccm  $\frac{1}{100}\text{-}n.$  Lauge. — Äquiv.-Gew.-Bestimmung: 0.1615 g Sbst.: 2.64 ccm  $\frac{1}{10}\text{-}n.$  Lauge (direkt titrierbar), 13.82 ccm  $\frac{1}{10}\text{-}n.$  Lauge (durch Verseifung). — 0.1384 g Sbst.: 2.20 ccm  $\frac{1}{10}\text{-}n.$  Lauge (direkt titrierbar), 11.48 ccm  $\frac{1}{10}\text{-}n.$  Lauge (durch Verseifung).

$C_{31}H_{40}O_{11}$ (588.32) (Triacetat).			
Ber. C 63.23, H 6.85, $CH_3O$ 5.27,	OH 5.78,	$CH_3.CO.O$ 30.10,	
Gef., 63.26, .. 6.81, .. 5.46, 5.44, .. 5.82, 5.93, $CH_3.CO.O$ 29.51, 28.68,		Äquiv.-Gew. I. 588.32, II. 117.66.	

Aquiv.-Gew. I. 611.74, II. 116.85.  
I. 629.09, II. 120.55.

Nach 2-stdg. Erhitzen im Vakuum unter Stickstoff auf 110° zeigten 4.115 mg Sbst. einen Gewichts-Verlust von 0.125 mg. Der Rückstand wurde analysiert.

3.990 mg Sbst.: 9.500 mg  $CO_2$ , 2.455 mg  $H_2O$ .

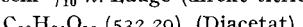


Ber. C 65.23, H 6.71, abgespalten.  $H_2O$  3.06.

Gef., 64.94, .. 6.89, .. 3.04.

**Nor-bixin:** Die Darstellung des Oxydations-Produktes wurde völlig analog der Bixin-Oxydation durchgeführt.

4.840 mg Sbst.: 11.220 mg  $CO_2$ , 2.88 mg  $H_2O$ . — Äquiv.-Gew.: 0.0649 g Sbst. 1.90 ccm  $\frac{1}{10}\text{-}n.$  Lauge (direkt titrierbar), 4.95 ccm  $\frac{1}{10}\text{-}n.$  Lauge (durch Verseifung).



Ber. C 63.12, H 6.82, Äquiv.-Gew. I. 266.15, II. 133.07.

Gef., 63.20, .. 6.66, .. I. 341.57, II. 131.11.

Die Substanz ist ziemlich hygroskopisch. Da sie beim Stehen über Phosphorpentoxyd allmählich auch Konstitutions-Wasser abgibt, ist es unmöglich, die Trocknung im richtigen Moment abzubrechen.

#### Farbreaktionen.

Die folgenden Reaktionen wurden mit dem zuletzt angeführten Oxydations-Produkt des Nor-bixins durchgeführt. Die entsprechenden Substanzen von Methyl-bixin und Bixin verhalten sich ähnlich.

Äther-konz. Salzsäure.....	blaugrün, olivgrün, violett, stark und anhaltend
Dichlor-essigsäure .....	nickelgrün.
Trichlor-essigsäure .....	grasgrün, dunkel werdend.
Monochlor-essigsäure .....	kalt: höchstens goldgelb, heiß: braun.
Ameisensäure .....	hellgrün, olivgrün.
Arsentrichlorid (kalt) .....	starkfärzend nickelgrün.
Eisessig-Perchlorsäure .....	nickelgrün, olivgrün.
<b>Essigsäure-anhydrid-Chloroform-</b>	
konz. Schwefelsäure .....	kornblumenblau, violett.

### Verseifung der Acetate.

Die Verseifung erfolgte in wäßrig-alkohol. Lösung unter Anwendung eines mehrfachen Lauge-Überschusses. Sofort nach Zusatz der Lauge wurde die Lösung tief rot. Beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure fielen rote Flocken aus. Die über Phosphorpentoxyd getrocknete Substanz bildete dunkelrote, körnige Aggregate und war hygroskopisch. Die Analysen stimmen für eine Dioxy-keto-säure. Lacton-Bildung kommt nur bruchteilsweise in Betracht, denn die Titration zeigt nahezu vollständig zwei freie Carboxyle an.

4.632 mg Sbst.: 11.332 mg CO<sub>2</sub>, 2.979 mg H<sub>2</sub>O. — 3.559 mg Sbst.: 8.712 mg CO<sub>2</sub>, 2.290 mg H<sub>2</sub>O. — Zerevitinoff-Bestimmung (unter Zuhilfenahme von Pyridin): 21.40 mg Sbst.: 4.56 ccm Methan (22°, 750 mm). — 24.50 mg Sbst.: 6.05 ccm Methan (22°, 750 mm). — Äquiv.-Gew. 0.1693 g Sbst.: 6.42 ccm 1/10-n. Lauge (direkt titrierbar), 7.85 ccm 1/10-n. Lauge (durch Verseifung). — 20.10 mg Sbst.: 7.84 ccm 1/100-n. Lauge (direkt titrierbar), C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub> (448.25) (Tetraoxy-säure). Ber. C 64.25, H 7.20, OH 22.77, Äquiv.-Gew. 224.13. C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>7</sub> (430.24) (Tetraoxy-säure — H<sub>2</sub>O).

Ber. C 66.94, H 7.03, OH 15.81, Äquiv.-Gew. 215.12.

Gef., 66.72, 66.76, , 7.20, 7.20, , 14.46, 16.76, , I. 263.7, 256.37, II. 215.66.

### Katalytische Hydrierung.

Triacetat aus Bixin: 2.420 g Sbst., 2 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator, 30 ccm 96-proz. Essigsäure, verbraucht 690 ccm Wasserstoff (21°, 744 mm). Gef. 56.37 mg H<sub>2</sub>, ber. für 7H<sub>2</sub> 57.85 mg.

Die Hydrierung verläuft anfänglich sehr rasch, konnte aber meist nur bis zu einem Verbrauch von 90 % d. Th. durchgeführt werden. Die Analysen der hydrierten Substanzen standen in Übereinstimmung mit denen des ungesättigten Körpers.

### Verseifung der Hydrierungsprodukte und Methylierung der Säure.

Die Verseifung wurde ebenso wie bei den ungesättigten Körpern vorgenommen. Die nach dem Ansäuern ölig ausfallende Säure wurde mit Äther-Alkohol extrahiert. Die Methylierung verläuft am besten mit Dimethylsulfat. Bei der Veresterung mit Diazo-methan mußte zur Vermeidung von Lacton-Bildung die Säure unmittelbar nach ihrer Aussöllung umgesetzt werden, andernfalls bleibt der Methoxyl-Wert beträchtlich hinter dem berechneten zurück. Die eingeführten Methoxyle sind durch Lauge abspaltbar. Die Analysen der methylierten Säure stimmen auf ein Perhydro-dioxy-oxo-methyl-bixin.

4.326 mg Sbst.: 10.506 mg CO<sub>2</sub>, 3.723 mg H<sub>2</sub>O. — 4.530 mg Sbst.: 11.033 mg CO<sub>2</sub>, 4.000 mg H<sub>2</sub>O. — 5.069 mg Sbst.: 12.320 mg CO<sub>2</sub>, 4.535 mg H<sub>2</sub>O. — Methoxyl-Bestimmung (Zeisel-Vieböck): 12.80 mg Sbst.: 15.73 ccm 1/50-n. Thiosulfat-Lösg. — Zerevitinoff-Bestimmung: 22.70 mg Sbst.: 2.51 ccm Methan (19.5°, 748 mm). — Molekulargew.-Bestimmung (Rast): 2.260 mg Sbst. in 26.82 mg Campher: Δ = 7°.

C<sub>26</sub>H<sub>48</sub>O<sub>7</sub>.

Ber. C 66.05, H 10.24, CH<sub>3</sub>O 13.14, OH 7.20, Mol.-Gew. 472.38.  
Gef., 66.23, 66.42, 66.29, , 9.63, 9.88, 10.01, , 12.71, , 7.73, , 481.5.

### Spaltung des Esters mit Bleitetraacetat.

5 g Ester wurden in Eisessig gelöst und nach und nach mit der gleichen Gewichtsmenge Bleitetraacetat versetzt. Eine weitere Menge wurde nicht

mehr verbraucht. Nach einigen Stunden wurde eine ätherische Lösung von Oxalsäure hinzugesetzt. Dabei wurde das noch vorhandene Bleitetraacetat reduziert und das gesamte Blei als Oxalat gefällt. Der Äther-Auszug wurde mit Wasser und Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen. Das nach dem Abdampfen des Äthers zurückbleibende Öl wurde im Vakuum bei  $100^{\circ}$  getrocknet. Es zeigte einen auffallenden, angenehmen Geruch. Beim Versetzen der essigsauren Lösung mit fuchsinschwarzer Säure trat intensive Rotfärbung ein. Da bei der ganzen Art der Aufarbeitung mit einem Verlust kleiner Spaltstücke gerechnet werden mußte, wurde das Roh-Produkt analysiert. Die Kohlenstoff- und Wasserstoff-, sowie die Methoxyl-Werte zeigten aber noch nahezu die Werte des ungespaltenen Esters. Die Molekulargewichts-Bestimmung ergab nur den halben Wert, so daß vollständige Spaltung eingetreten sein mußte. Das Gemisch wurde der Destillation unterworfen. Von 5 g gingen bei 10 mm von  $140-160^{\circ}$  1 g, von  $215-230^{\circ}$  0.7 g über. Der Rest war undestillierbar und verharzte, zeigte aber noch immer Aldehyd-Reaktion. Der Vorlauf wurde in 3 Teile zerlegt. Ein Siedepunkt konnte wegen der kleinen Menge nicht mehr abgelesen werden. Die zweite Fraktion, die den Hauptteil bildete, enthielt nach neuerlicher Destillation bereits wesentliche Mengen Ester-säure. Nach der Neutralisation wurde der Aldehyd durch Ausäthern entfernt. Die gewonnene Ester-säure wurde in 3 Fraktionen zerlegt; von der 1. und 3. wurden die Silbersalze hergestellt. Der im Äther verbliebene Aldehyd wurde durch Chromsäure oxydiert. Die so gewonnene Ester-säure lieferte ein Silber-salz von derselben Zusammensetzung wie die vorhergehenden.

6.022 mg Sbst.: 9.773 mg CO<sub>2</sub>, 3.584 mg H<sub>2</sub>O, 1.876 mg Ag. — 5.908 mg Sbst.: 9.543 mg CO<sub>2</sub>, 3.520 mg H<sub>2</sub>O, 1.840 mg Ag. — Methoxyl-Bestimmung (Zeisel-Vieböck): 9.850 mg Sbst.: 16.64 ccm  $\frac{1}{100\text{-}n}$ . Thiosulfat-Lösg. — 7.026 mg Sbst.: 11.92 ccm  $\frac{1}{100\text{-}n}$ . Thiosulfat-Lösg.

$$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{Ag} \ (351.06).$$

Ber. C 44.44, H 6.60, Ag 30.73,  $\text{CH}_3\text{O}$  8.84

Gef., „ 44.26, 44.05, „ 6.66, 6.67, „ 31.15, 31.14, „ 8.73, 8.77.

5.974 mg Sbst.: 14.60 ccm  $\frac{1}{100}\text{-}n$ . Thiosulfat. — Äquiv.-Gew.: 6.00 mg Sbst.: 2.52 ccm  $\frac{1}{100}\text{-}n$ . Lauge. — Mol.-Gew.-Bestimmung (Rast): 3.50 mg Sbst. in 32.7 mg Campher:  $\Delta = 180$ .

$C_{12}H_{21}O_3$  (244.19) (Ester-säure).

Ber.  $\text{CH}_2\text{O}$  12.70, Äquiv.-Gew. 244.19, Mol.-Gew. 244.19.

Gef. 12.64, 238.10, 237.85;

11.979 mg Sbst. (aus der durch Chromsäure-Oxydation gewonnenen Säure): 3.710 mg Ag (im Mikro-tiegel). Gef. Ag 39.97.

In welch verschwindendem Ausmaße kleinere Bruchstücke als das halbe Molekül erhalten wurden, geht daraus hervor, daß der tiefst siedende Anteil bei der Fraktionierung des Roh-Aldehydes einen Methoxyl-Wert von 14.50 % ergab. Der Aldehyd  $C_{13}H_{24}O_3$  verlangt 13.60 %, der um  $2CH_2$ -Gruppen ärmere bereits 15.50 %.