

schichten im wesentlichen ionogen gebunden ist. Da kovalent gebundenes Kobalt das Licht viel stärker absorbiert, so ist das Kobalt der Zwischenschichten allein für die Lichtabsorption massgebend.

8. Es ist anzunehmen, dass auch bei den übrigen basischen Salzen mit Doppelschichtengitter, z. B. denjenigen des Zinks, der Bindungscharakter in den Haupt- und Zwischenschichten ein verschiedener ist. Diese basischen Salze sind demnach Beispiele von Verbindungen, in denen ein und dasselbe metallische Element in verschiedenem Bindungszustand vorkommt.

9. Die verschiedene Bindungsart des Kobalts äussert sich auch in der chemischen Reaktionsfähigkeit vor allem Oxydationsmitteln gegenüber; das kovalent gebundene Kobalt wird viel leichter oxydiert.

Bern, Chemisches Institut der Universität.

87. β -Carotinal, ein Abbauprodukt des β -Carotins

von P. Karrer und U. Solmsen.

(28. V. 37)

Die Konstitutionsaufklärung des β -Carotins, die in mehrjährigen Arbeiten unseres Laboratoriums seinerzeit ausgeführt wurde¹⁾, stützte sich im wesentlichen auf die Ergebnisse des oxydativen Abbaus dieses Pigments mit Ozon und Kaliumpermanganat. Hierbei wurden kleinere Spaltstücke erhalten (Geronsäure, α, α -Dimethyl-glutarsäure, α, α -Dimethyl-bernsteinsäure, Dimethyl-glutarsäure, Essigsäure). Wir haben jetzt versucht, Zwischenprodukte des Kaliumpermanganatabbaus des β -Carotins zu fassen; unter bestimmten Oxydationsbedingungen entstehen mehrere solche. Ein Hauptprodukt des gemässigten Abbaus des β -Carotins mit Permanganat beschreiben wir nachstehend; wir geben ihm den Namen β -Carotinal.

Die nach der Permanganatoxydation entstandenen Spaltprodukte des β -Carotins wurden durch chromatographische Adsorptionsanalyse in der Calciumhydroxydsäule getrennt. Im oberen Teil der Röhre fanden sich mindestens zwei hypophatische Pigmente, deren Absorptionsmaxima in Schwefelkohlenstoff bei 518, 489 und 454 m μ bzw. 490 und 460 m μ lagen. Hierauf folgte eine breite, rot

¹⁾ Karrer und Helfenstein, Helv. **12**, 1142 (1929); Karrer, Helfenstein, Wehrli, Wettstein, Helv. **13**, 1084 (1930); Karrer, Helfenstein, Wehrli, Pieper, Morf, Helv. **14**, 614 (1931); Karrer, Morf, Helv. **14**, 1033 (1931).

aussehende Absorptionszone, β -Carotinal enthaltend, schliesslich eine gelbe Absorptionsschicht, deren genauere Untersuchung noch nicht beendigt ist. Die durch die Adsorptionssäule durchgelaufene Flüssigkeit riecht intensiv nach Veilchen und enthält demnach das bei der Oxydation entstandene Jonon. Andere kleine Spaltstücke werden noch gesucht.

β -Carotinal krystallisiert aus Methanol in Blättchen, die makroskopisch tief violett aussehen und metallischen Oberflächenglanz besitzen. Unter dem Mikroskop sehen sie im durchfallenden Licht gelb aus, an Kreuzungsstellen rot. Smp. 139°.

β -Carotinal verhält sich bei der Verteilung zwischen Petroläther und 90-proz. Methanol rein epiphatisch. Schüttelt man seine ätherische Lösung mit wässriger Salzsäure von 31% oder stärkerer Konzentration durch, so nimmt die Salzsäureschicht eine tief violettblaue, sehr beständige Färbung an (wie bei Azafrin, Violaxanthin und Fucoxanthin).

In Petrolätherlösung zeigt das Absorptionsspektrum des β -Carotinals scharfe Maxima bei 484 und 454 m μ , in Schwefelkohlenstoff etwas weniger scharf bei 525 und 490 m μ , in Alkohol sind die Banden verschwommen (Absorptionszone ungefähr von 498 bis 447 m μ).

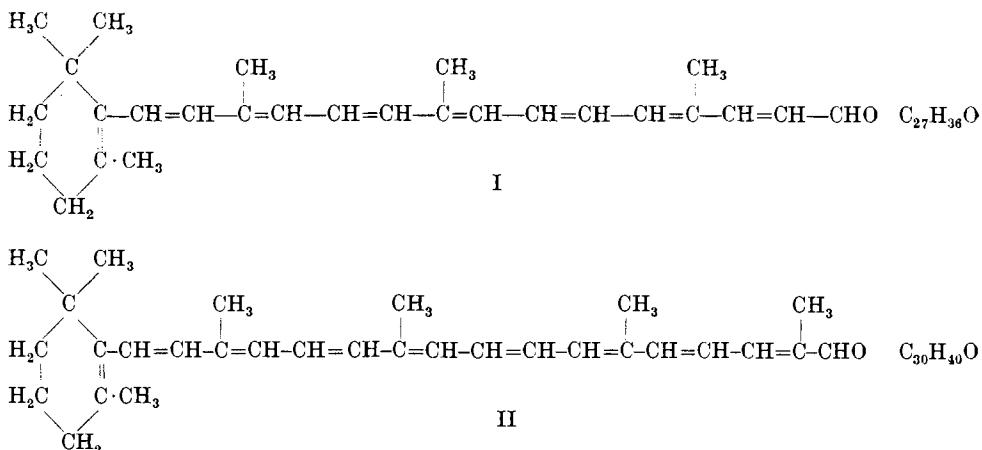
Das einzige in der Molekel des β -Carotinals enthaltene Sauerstoffatom gehört einer Aldehydgruppe an, denn der Farbstoff reagiert mit Hydroxylamin sehr leicht unter Bildung eines Oxims. Dieses krystallisiert in Rhomben und Prismen, die in auffallendem Licht violetten Oberflächenglanz zeigen. Smp. 180°. Die Absorptionsbanden des Oxims liegen bedeutend kurzwelliger als jene des β -Carotinals selbst, was mit der Konjugation der Aldehydgruppen mit dem System konjugierter Äthylenbindungen in Übereinstimmung steht¹⁾.

Absorptionsmaxima.

	α -Carotinal		β -Carotinal-oxim	
in CS ₂	525	490 m μ	507	473 m μ
in Petroläther . . .	484	454 „	471	441 „
in C ₂ H ₅ OH		unscharf	475	445 „

Auf Grund der erwähnten Eigenschaften und der Analysenresultate kommt für β -Carotinal nur eine der beiden Formeln in Frage:

¹⁾ Vgl. hierzu Kuhn und Brockmann, B. 65, 894 (1932); 66, 407, 828, 1319 (1933).



Die beiden Formeln C₂₇H₃₆O und C₃₀H₄₀O differieren im C-Gehalt nur um 0,37%, im Wasserstoffgehalt nur um 0,04%, so dass die Elementaranalyse zwischen ihnen nicht sicher entscheiden kann. Nur wenig grösser sind die Unterschiede der Kohlenstoffwerte der von den beiden Verbindungen abgeleiteten Monoxime. Doch liegen die Analysenergebnisse günstiger für die Formel C₃₀H₄₀O, die auch durch die Analysen des β -Carotinal-semicarbazons bestätigt wird. Dem Farbstoff kommt darnach die Strukturformel II zu.

β -Carotinal ist ein sehr geeignetes Ausgangsmaterial zum Studium der Frage, wie der Bau der aliphatischen Seitenkette in solchen β -Carotinabkömmlingen die Provitamin-A-Natur beeinflusst; wir beabsichtigen, diese Frage nach verschiedenen Richtungen zu verfolgen.

Herr Prof. H. v. Euler hatte die Freundlichkeit, β -Carotinal auf Vitamin-A-Wirkung zu prüfen und hat hierbei sehr gute Zuwachswirkung festgestellt. Ausführlichere Angaben hierüber sollen später in grösserem Zusammenhang mitgeteilt werden.

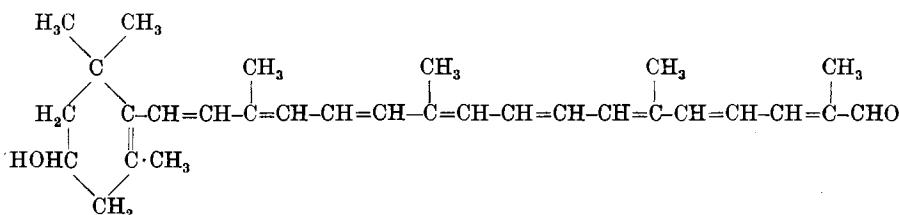
Wir halten es für möglich, dass man dem β -Carotinal als Abbauprodukt des β -Carotins in der Natur begegnen wird.

Kürzlich haben L. Zechmeister und P. Tuzson¹⁾ aus Orangen ein neues Carotinoid Citraurin isoliert, in dem sie einen niedriger-molekularen Polyen-oxyaldehyd vermuten, der durch Oxydation eines zunächst aufgebauten Vertreters der C₄₀-Carotinoide im Gewebe entstanden sein könnte. Citraurin enthält ein Hydroxyl (Esterbildung) und ist daher hypophäisch. Abgesehen von diesem Unterschied besitzen β -Carotinal und Citraurin so ähnliche Eigenschaften, dass an ihrer nahen Verwandtschaft nicht zu zweifeln ist.

¹⁾ B. 69, 1878 (1936).

	β -Carotinal	Citraurin
Smp.	139 korrig. 140°	korrig. 144—145°
Smp. des Oxims	180 korrig. 182°	korrig. 181—182°
Absorpt. Maxima in CS_2	525 490 458 (etwas unscharf)	523 488 457 (etwas unscharf)
“ “ in Benzin	484 454 (scharf)	486,5 457 (scharf)
“ “ in Alkohol	verschwommen	verschwommen
Absorpt. Max. des Oxims in CS_2	507 473	504,5 473
“ “ “ in Benzin	471 441	474 444
“ “ “ in Alkohol	475 445	477 445

Man dürfte daher in der Annahme nicht fehlgehen, dass β -Carotinal und Citraurin in analogem Verhältnis zueinander stehen wie β -Carotin und Zeaxanthin und dass dem Citraurin die Formel eines 3-Oxy- β -carotinals zukommt,



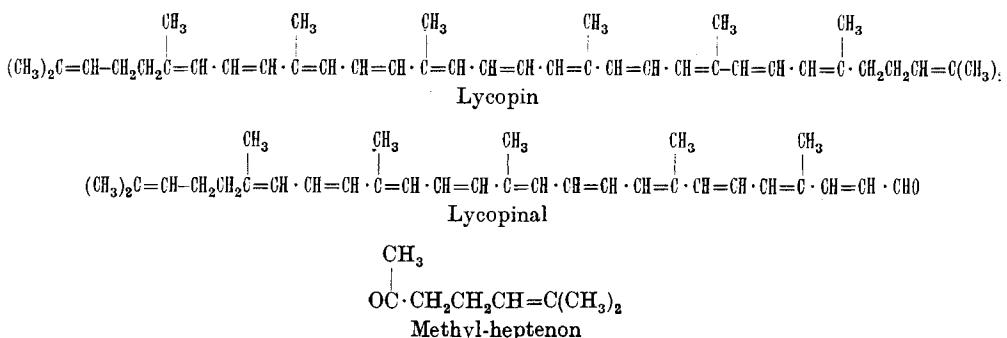
das durch Abbau aus Zeaxanthin oder auch aus Xanthophyll entstanden sein könnte. Wir beabsichtigen, die beiden letztgenannten Pigmente in gleicher Weise wie β -Carotin dem Abbau mit Permanganat zu unterziehen, in der Hoffnung, analoge aldehydische Oxydationsprodukte zu erhalten¹⁾. — Die von Zechmeister und Tuzson an Citraurin ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung stimmt mit vorstehender Formel befriedigend überein.

Prinzipielles über die Ableitung von Konstitutionsformeln bei Carotinoiden.

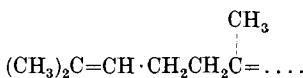
Wenn durch oxydativen Abbau eines Carotinoids zwei verschiedene Spaltstücke erhalten werden, die zusammen gleichviele C-Atome enthalten wie das Ausgangsprodukt, können sie doch nur dann als Bruchstücke derselben Carotinmolekel betrachtet werden, wenn sie in annähernd theoretischer Ausbeute entstehen. Andernfalls kann nicht entschieden werden, ob das kleinere Spaltstück aus derselben Molekel stammt wie das grössere, oder aus anderen, die einen tiefergreifenden Abbau erlitten.

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen ist aus Zeaxanthin-acetat durch Oxydation mit Kaliumpermanganat ein Pigment erhalten worden, das im spektralen Verhalten und im Schmelzpunkt des Oxims mit Citraurin übereinstimmt.

Wir sind genötigt, auf diese an und für sich selbstverständliche Tatsache hinzuweisen, weil *R. Kuhn* in mehreren Abhandlungen, die die Konstitution von Carotinoiden betreffen, solche Schlussfolgerungen gezogen hat, die nicht aufrecht erhalten werden können. Die eine dieser Arbeiten betrifft den oxydativen Abbau des Lycopins. *R. Kuhn* und *Ch. Grundmann*¹⁾ konnten es durch Oxydation mit Chromsäure in Lycopinal überführen, wobei gleichzeitig Methylheptenon entstand:



Hierin, sowie in dem weiteren Umstand, dass Lycopinal durch nachfolgende Oxydation Aceton liefert²⁾, sehen sie einen Beweis für die von dem einen von uns aufgestellte Konstitutionsformel des Lycopins³⁾. Dieser Schluss wäre aber offensichtlich nur dann erlaubt, wenn die Ausbeuten an Lycopinal und Methyl-heptenon annähernd quantitative wären; in Wirklichkeit beträgt diejenige des Lycopinals nach den Angaben der genannten Autoren 25—30%, diejenige an Methyl-heptenon noch weniger. Dieser Befund ist somit auch dann möglich, wenn die Atomgruppierung



nur einmal im Lycopin vorkäme, da nicht bewiesen ist, dass die gefundenen Spaltstücke Lycopinal und Methyl-heptenon denselben Lycopinmolekülen entstammen. Aus diesem Grunde trifft auch die Angabe⁴⁾, dass durch den Abbau des Lycopins mit Chromsäure sämtliche 40 Kohlenstoffatome des Tomatenfarbstoffs in Form grösserer Spaltstücke gefasst wurden, nicht zu. Der einzige Beweis für den symmetrischen Bau des Tomatenfarbstoffs bleibt nach wie

¹⁾ B. 65, 898 (1932).

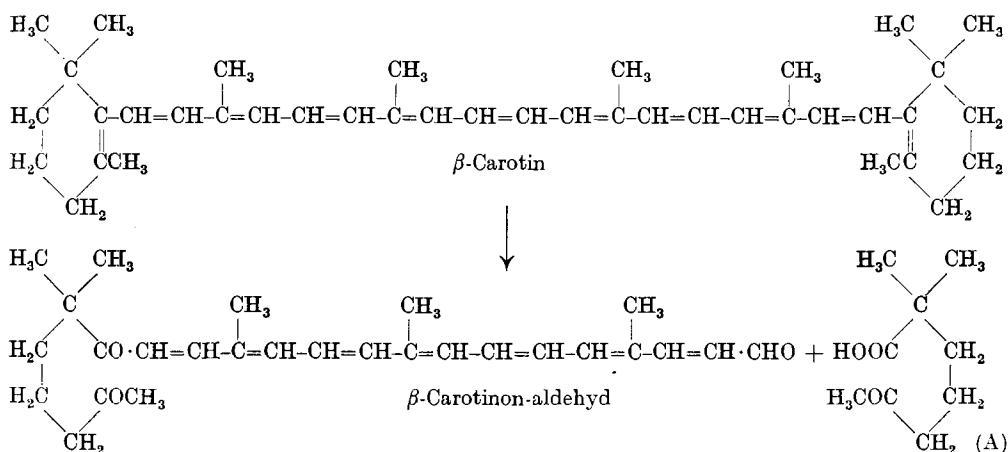
²⁾ L. c., vgl. auch Kuhn und Grundmann, B. 65, 1880 (1932), über den weiteren Abbau des Lycopinals zu Bixin-dialdehyd.

³⁾ Helv. 13, 1084 (1930).

⁴⁾ Kuhn und Grundmann, B. 65, 1880 (1932); L. Zechmeister, Carotinoide, S. 160.

vor die von *P. Karrer, Helfenstein, Pieper und Wettstein*¹⁾ festgestellte Tatsache, dass Lycopin bei der Ozonisierung mehr als 1 Mol (1,6 Mol) Aceton liefert. Das Mittelstück des Lycopins haben *Kuhn* und *Grundmann*²⁾ in Form des Bixin-dialdehyds gefasst, dessen Formulierung sich aus der von *P. Karrer, Benz, Morf, Raudnitz, Stoll und Takahashi*³⁾ durch Synthese des Perhydro-norbixins aufgeklärten Konstitution des Bixins ergibt.

Beim β -Carotin ist die Sachlage bezüglich der Konstitutionsbeweise eine ähnliche. *Kuhn* und *Brockmann*⁴⁾ formulieren den Abbau dieses Pigments durch Chromsäure zu β -Carotinon-aldehyd wie folgt:



Dabei wurde das zweite Spaltstück A nicht isoliert und ist daher hypothetisch; aber selbst wenn es gefasst worden wäre, könnte es nur dann zu einem Beweisstück für den gleichartigen Bau der beiden β -Carotin-kohlenstoffringe werden, wenn es sowie der β -Carotinon-aldehyd sich in annähernd theoretischen Ausbeuten isolieren liessen. Für die Gleichartigkeit der Struktur der beiden Kohlenstoffring-systeme in der β -Carotinmolekel gibt es auch heute noch keine besseren Gründe als jene, die in mehreren Arbeiten unseres Laboratoriums seinerzeit angegeben wurden⁵⁾; sie liegen einerseits in den bei der Ozonisierung des β -Carotins gefundenen Ausbeuten an Geronsäure, andererseits in dem Umstand, dass sich niemals gesättigte Spaltprodukte beim oxydativen Abbau nachweisen liessen, die nicht aus β -Jonon-kohlenstoffringen hervorgegangen sein konnten.

¹⁾ Helv. **14**, 435 (1931).

²⁾ *Kuhn* und *Grundmann*, B. **65**, 1880 (1932); *L. Zechmeister*, Carotinoide, S. 160.

³⁾ Helv. **15**, 1218, 1399 (1932).

⁴⁾ A. **516**, 95 (1935).

⁵⁾ Helv. **13**, 1084 (1930).

Experimenteller Teil.

Versuchsanordnung.

In 1000 cm³ dest. Wasser werden 20 g calc. Soda gelöst, sodann 12,5 g Kaliumpermanganat zugegeben. Von dieser Lösung haben wir 40 cm³ zusammen mit einer Lösung von 100 mg β -Carotin in 40 cm³ Benzol (*Kahlbaum*, thiophenfrei) in einer Glassäppelflasche (100 cm³) 1½ Stunden auf der Maschine geschüttelt. (Die angewandte Menge Permanganat entspricht 25 Atomen Sauerstoff auf 1 Mol Carotin). Um die gebildete dicke Emulsion von wässriger und benzolischer Flüssigkeit zu trennen, sowie um den gebildeten Braustein zu entfernen, haben wir auf einer grossen Nutsche abgesaugt und solange mit Benzol und Petroläther nachgewaschen, bis das Filtrat farblos durchlief. Die wässrige Lösung, die noch etwas Permanganat enthielt, wurde abgetrennt, die Benzollösung gewaschen, filtriert, im Vakuum abgedampft und der Rückstand mit wenig Ligroin aufgenommen. Diese Lösung wurde an Calciumhydroxyd adsorbiert und durch Nachwaschen mit Petroläther das Chromatogramm entwickelt. (Wir haben grössere Mengen Carotin in Ansätzen von 100 mg oxydiert, für 700 mg Carotin reicht eine Röhre von 3 cm Durchmesser und 60 cm Länge). Das Chromatogramm zeigt folgende Schichten :

	Absorptionsmaxima in CS ₂
I (oben) hellrot	518 489 454 m μ
II violett	490 460 „
III rot	525 490 „
IV orange	ca. 490 (breite Bande)
V gelb	ca. 465 (breite Bande)
VI hellgelb	510 476 442 m μ

I und II sind Farbstoffe, die sich rein hypophasisch verhalten, also vermutlich mehr als eine Hydroxylgruppe enthalten. Aus Schicht II konnte durch Elution mit Methanol, Waschen mit Wasser, Filtern und Einengen im Vakuum wenig krystallisierte Substanz erhalten werden, "Smp. 170°.

Absorptionsmaxima in CS₂ 490 460 m μ
Petroläther 443 416 m μ

Aus Absorptionszone VI wurden durch Elution mit Methanol, Auswaschen mit Wasser, Eindampfen im Vakuum und Umkrystallisation des Rückstandes aus abs. Methanol glitzernde, hellrote Krystalle erhalten, die — mikroskopisch betrachtet — als gebogene Nadeln und zu Drusen vereinigte, schmale Prismen erscheinen.

Absorptionsmaxima in CS₂ 510 476 442 m μ
Äthanol 477 445 „
Petroläther 477 445 „

Die Hauptmenge der Oxydationsprodukte befindet sich in Zone III (ca. die Hälfte des ganzen Chromatogramms). Der Farbstoff wurde mit Methanol eluiert, dieses mit Wasser ausgewaschen, die Petrolätherlösung im Vakuum abgedampft und der Rückstand aus abs. Methanol umkristallisiert: in der Kälte scheiden sich an den Wandungen hellrote Krystalldrusen ab, die noch zweimal aus abs. Methanol umkristallisiert wurden. Makroskopisch: violette, glitzernde Kristalle. Mikroskopisch: Blättchen, durchscheinend gelb, an Kreuzungsstellen rot. Smp. 139°. Der Farbstoff verhält sich epiphatisch. Charakteristisch ist die Farbreaktion mit Salzsäure (in Ätherlösung):

verd. HCl vorübergehende Blaufärbung
31% HCl bleibende, starke Blaufärbung

Analysen:

C ₃₀ H ₄₀ O	Ber. C	86,47	H	9,68%
C ₂₇ H ₃₆ O	Ber. ,,	86,10	,,	9,64%
Gef. ,,	86,19; 86,39		,,	9,63; 9,60%

Carotinal-oxim.

700 mg β -Carotin wurden in Ansätzen von 100 mg oxydiert und wie oben aufgearbeitet. Die aus dem Chromatogramm isolierte Zone III wurde eluiert, die Petroläther-Lösung eingeengt und nochmals in einer schmalen Röhre an Kalk adsorbiert, wobei noch oberhalb und unterhalb der Hauptschicht ein wenig der entsprechenden Zonen der ersten Adsorption abgetrennt werden konnten. Der, nach dem üblichen Aufarbeiten der Hauptzone bleibende Rückstand wog 60 mg. Carotinal dürfte in ca. 10-proz. Ausbeute zu erhalten sein.

Der Rückstand wurde in 5 cm³ abs. Äthanol gelöst und mit einer Lösung von 58 mg freiem Hydroxylamin in Äthanol versetzt. Das Gemisch haben wir unter Stickstoff zwei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, nach ca. $\frac{3}{4}$ Stunden war deutlich sichtbare Aufhellung von Dunkelrot zu Rotorange eingetreten. Die eingeengte Lösung wurde mit soviel Wasser versetzt, dass die Lösung in der Hitze noch klar blieb. In der Kälte schieden sich hellrote Krystalle ab. Diese wurden zwecks Entfernung eventuell vorhandener, von der Herstellung des freien Hydroxylamins stammender, Spuren Kochsalz mit Wasser gewaschen, sodann aus abs. Methanol zweimal umkristallisiert. Makroskopisch: violette, glitzernde Krystalle; mikroskopisch: Rhomben und Prismen, zu Drusen vereinigt. Smp. 180°.

Absorptionsmaxima in CS ₂	507	473	m μ
Petroläther.	471	441	,
Aethanol. .	475	445	,

Analysen:

C ₂₇ H ₃₇ ON	Ber. C	82,80	H	9,53%
C ₃₀ H ₄₁ ON	Ber. ,,	83,45	,,	9,59%
Gef. ,,	83,10; 83,41		,,	9,70; 10,00%

Carotinal-semicarbazone.

Sintert von 205° ab; Smp. 212°.

C ₃₁ H ₄₃ ON ₃	Ber. C 78,58	H 9,15%
C ₂₈ H ₃₉ ON ₃	Ber. „ 77,54	„ 9,07%
	Gef. „ 78,32; 78,48	„ 9,02; 9,07%

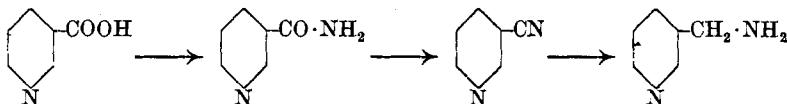
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

88. Darstellung von [Pyridyl-3]-aminomethan

von H. Erlenmeyer und A. Epprecht.

(29. V. 37)

Für Messungen benötigten wir [Pyridyl-3]-aminomethan. Wir wählten mit Rücksicht auf die spätere Darstellung von substituierten Derivaten Nicotinsäure als Ausgangsmaterial:



Die Reduktion des bekannten 3-Cyan-pyridins mit Chromo-acetat führten wir nach Angaben von *Graf*¹⁾ durch, der auf diesem Weg das entsprechende [Pyridyl-2]-aminomethan erhalten hat. Wir isolierten und charakterisierten [Pyridyl-3]-aminomethan als salzaures Salz vom Smp. 224°. Das hieraus gewonnene Pikrat schmilzt bei 193°.

Experimenteller Teil.

Die Überführung des Nicotinsäure-äthylesters in das Säureamid durch Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur mit bei 0° gesättigtem Ammoniakwasser gelingt mit 87-proz. Ausbeute²⁾. Die Abspaltung von Wasser aus dem Nicotinsäure-amid mit Hilfe von Phosphorpentooxyd konnte in Anlehnung an die Angaben von *Camps*³⁾ mit 76% Ausbeute durchgeführt werden. Das zur nachfolgenden Reduktion verwendete Chromo-acetat gewannen wir auf folgendem Wege. In einem Rundkolben (6 Liter) in Kohlendioxyd-Atmosphäre werden 100 g fein gepulvertes Kaliumdichromat und 330 g granulierte Zink mit 600 cm³ konz. Salzsäure und 400 cm³ Wasser zur Reaktion gebracht. Nach Beendigung der Reaktion drückt man

¹⁾ *R. Graf*, J. pr. [2] 140, 39 (1934).

²⁾ *P. Karrer, B. H. Ringier, J. Büchi, H. Fritzsche und U. Solmsen*, Helv. 20, 55 (1937).

³⁾ *Camps*, Arch. Pharm. 240, 368 (1902).