

Pour la séparation des terres yttriques, les sels  $\text{NH}_4[\text{RY}]$  semblent être également avantageux. En partant d'un mélange d'oxydes des terres yttriques, nous avons par exemple pu faire cristalliser successivement la phase  $\zeta$  enrichie en dysprosium, la phase  $\alpha$  enrichie en gadolinium et la phase  $\eta$  enrichie en yttrium; l'ytterbium s'accumule dans les eaux-mères. Des essais sont en cours pour déterminer les meilleures conditions d'opération.

#### SUMMARY.

Seven hydrates of the ammonium lanthanon ethylenediamine-tetraacetate complexes have been identified. The well crystallized octahydrates are isomorphous with the previously described sodium salts. Most of the other compounds form very thin needles and have a marked tendency to give supersaturated solutions. Owing to their different structure, the various species form only partly miscible mixed crystals. This fact greatly improves the separation of some of the lanthanons. A cyclic process is outlined by which a mixture of the cerit earths can be separated into two fractions, one containing more than 80 % and the other only 25 %  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Laboratoire de chimie minérale et analytique  
de l'Université de Lausanne.

### 199. Zur Konstitution eines Oxydationsproduktes (Substanz X) des $\beta$ -Carotins

von E. C. Grob und R. Büttler.

(15. IX. 55.)

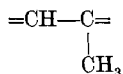
Von den Spaltprodukten, die beim oxydativen Abbau von  $\beta$ -Carotin mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{OsO}_4$  erhalten worden sind, haben wir, wie früher berichtet<sup>1)</sup>, neben Retinin und  $\beta$ -Jonylidenacetaldehyd noch eine dritte aldehydische Komponente isoliert, die wir als Substanz X bezeichnet haben. Die Substanz X zeigt an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ein dem Retinin sehr ähnliches Adsorptionsverhalten; sie lässt sich vom letzteren nur schwer abtrennen. Die Substanz X bildet ein Semicarbazon, sowie auch ein Oxim, was für die Anwesenheit einer Carbonylgruppe spricht. Wir haben nun, wie im folgenden berichtet werden soll, die Substanz X näher auf ihre Konstitution untersucht.

1. Aus den Verbrennungswerten des Semicarbazons von Substanz X errechneten wir für letztere die Bruttoformel  $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}$ . Falls der Jononring des  $\beta$ -Carotins noch erhalten geblieben ist, muss die

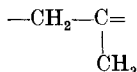
<sup>1)</sup> E. C. Grob & R. Büttler, *Helv.* **38**, 737 (1955).

Verbindung einschliesslich der Carbonyldoppelbindung 9 Doppelbindungen aufweisen. Die Bestimmung der Doppelbindungen im Semicarbazon durch Hydrierung zeigte auch die erwarteten 9 Doppelbindungen an (8 C=C und 1 C=N).

2. Der oxydative Abbau der Substanz X mit alkalischem Kaliumpermanganat (nach *Karrer*<sup>1)</sup>) hat 3 Äquivalente Essigsäure geliefert. Daraus schliessen wir auf das Vorhandensein von 3

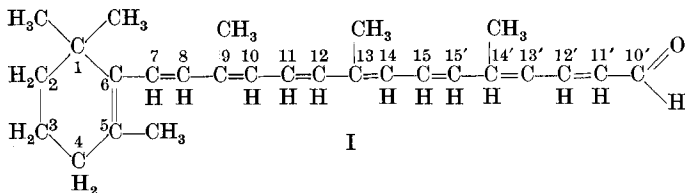


-Gruppierungen in der aliphatischen Seitenkette der Molekel. Beim Chromsäureabbau (nach *Karrer*<sup>2)</sup>) erhielten wir hingegen 4 Äquivalente Essigsäure. Da 3 Äquivalente aus der Seitenkette der Substanz X stammen, muss das 4. Äquivalent aus einer Gruppe



herrühren, wie sie im  $\beta$ -Jononring vorliegt. Dies zeigt uns an, dass der  $\beta$ -Jononring des  $\beta$ -Carotins bei der Oxydation erhalten geblieben ist.

3. Nach den hier beschriebenen Ergebnissen kann der Substanz



X die Konstitutionsformel I zugeschrieben werden. Demnach würde es sich um das  $\beta$ -Apo-10'-carotinal handeln.

### Experimenteller Teil.

1. Die Darstellung der Substanz X durch oxydativen Abbau von  $\beta$ -Carotin mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{OsO}_4$  und die ihres Semicarbazons erfolgten nach einer früher beschriebenen Methode<sup>3)</sup>.

2. Elementaranalyse und Mikrohydrierung des Semicarbazons von Substanz X. Das Semicarbazon der Substanz X bildet feine orange gefärbte Kriställchen vom Smp. 215–217°. Absorptionsmaxima in Chloroform 426; 445 m $\mu$ ; in Schwefelkohlenstoff 443; 465 m $\mu$ ; in Äthanol 417; 439 m $\mu$ .

$\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{ON}_3$	Ber. C 77,6	H 9,02	N 9,72%	$\Delta$ 9
	Gef. „ 76,83 <sup>4)</sup>	76,35 <sup>5)</sup>	„ 9,12 <sup>4)</sup>	8,89 <sup>5)</sup> „ 10,40 <sup>4)</sup> 10,01 <sup>5)</sup> „ 8,67 <sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> P. Karrer & A. Helfenstein, *Helv.* **12**, 1142 (1929).

<sup>2)</sup> P. Karrer, A. Helfenstein, H. Wehrli & A. Wettstein, *Helv.* **13**, 1084 (1930).

<sup>3)</sup> E. C. Grob & R. Büttler, *Helv.* **38**, 737 (1955).

<sup>4)</sup> Verbrennung von Frl. Dr. G. Bussmann, IKS. Bern, ausgeführt.

<sup>5)</sup> Verbrennung sowie Bestimmung der Doppelbindungszahl von Aug. Peisker, Brugg, ausgeführt.

3a. Bestimmung der seitenständigen Methylgruppen aus der aliphatischen Kette der Substanz X, durch oxydativen Abbau der Verbindung mit alkalischer Permanganatlösung. Die Substanz wurde in reinstem Benzol (ad anal. *Merck*) gelöst (20 cm<sup>3</sup> pro 100 mg). Die Lösung wurde mit eiskalter alkalischer Permanganatlösung (12,5 g KMnO<sub>4</sub> + 20 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 1000 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O) versetzt (50 cm<sup>3</sup> pro 100 mg Substanz) und zuerst 2 Std. bei 0°, dann 16 Std. bei Zimmertemperatur geschüttelt. Das viel Braunstein enthaltende Gemisch wurde darauf 1 Std. unter Rückfluss, dann zur Vertreibung des Benzols noch 2 Std. offen auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit 10 cm<sup>3</sup> reiner konzentrierter Phosphorsäure angesäuert und durch tropfenweisen Zusatz von 30-proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vollständig entfärbt. Aus der nunmehr wasserklaren Lösung wurde die Essigsäure in Stickstoffatmosphäre bis zum Schäumen des Rückstandes abdestilliert und anschliessend die Destillation mit je 10–15 cm<sup>3</sup> ausgekochtem Wasser noch viermal wiederholt. Im Destillat wurde die Essigsäure mit 0,1-n. NaOH titriert. Resultate siehe Tab. 3a.

3b. Bestimmung der seitenständigen Methylgruppen in der Kette und in Stellung 5,5' des  $\beta$ -Jononringes der Substanz X durch oxydativen Abbau der Verbindung mit Chromsäure: Die Verbindung X wurde mit 6 g Chromtrioxyd, 1,5 g Kaliumdichromat, 15 cm<sup>3</sup> Wasser und 10 cm<sup>3</sup> konz. Phosphorsäure pro 80 mg Substanz versetzt und 4 Std. unter Rückfluss auf dem Wasserbad erhitzt. Aus der so behandelten Lösung wurde unter gleichen Bedingungen wie oben angegeben die Essigsäure überdestilliert und im Destillat titriert. Resultate siehe Tab. 3b.

#### Methylgruppenbestimmung.

3a. Durch Permanganatabbau	1. Bestimmung	2. Bestimmung	Mittel
Einwaage Substanz X . . .	47,1 mg	83,7 mg	
Acetat durch Titration (nach Blindwertabzug) . .	33,2 mg	63,0 mg	
Anzahl Methylgruppen der Verbindung C <sub>27</sub> H <sub>36</sub> O . . .	3,2	3,5	3,35
3b. Durch Chromsäureabbau	1. Bestimmung	2. Bestimmung	Mittel
Einwaage Substanz X . . .	80,14 mg	39,22 mg	
Acetat durch Titration (nach Blindwertabzug) . .	60,14 mg	34,8 mg	
Anzahl Methylgruppen der Verbindung C <sub>27</sub> H <sub>36</sub> O . . .	3,9	4,1	4,0

Diese Arbeit ist mit Unterstützung des *Schweiz. Nationalfonds* durchgeführt worden.

#### Zusammenfassung.

Für ein schon früher durch oxydativen Abbau von  $\beta$ -Carotin erhaltenes Carotinderivat wird die Konstitution des  $\beta$ -Apo-10'-Carotinals wahrscheinlich gemacht.

Botanisches Institut der Universität Bern.