

diese β -glucosidisch gebunden ist. Für Odorosid D wird daher die Formel I vorgeschlagen.

Odorosid F (IV) wurde mit Gracilosid identifiziert. Die Konstitution dieses Diglykosids wurde früher weitgehend aufgeklärt. Es dürfte danach entweder Formel V oder VIII besitzen. Von diesen ist ihm früher willkürlich Formel VIII zuerteilt worden. Das Vorkommen dieses Stoffes in der Rinde von *Nerium odorum Sol.* spricht aber dafür, dass es Formel V besitzt.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

69. Carotinoidsynthesen XI. Weitere, mit 1,18-Diphenyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadecanonaen verwandte Polyene

von C. F. Garbers, C. H. Eugster und P. Karrer.

(21. II. 53.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde bei der Herstellung des ganz-trans-1,18-Diphenyl-tetramethyl-octadecanonaens neben diesem und den drei „cis-Formen I, II, III“²⁾ noch eine fünfte Substanz isoliert. Da letztere Absorptionsbanden zeigte, die zwischen den Maxima des 1,18-Diphenyl-tetramethyl-octadecanonaens V und jenen des Diacetylen I³⁾ lagen, war zu erwarten, dass eine mögliche Struktur für diese Verbindung die des Monoacetylderivates IIIa ist. Zur Darstellung dieser Substanz kamen zwei Methoden in Betracht:

a) Aus dem Diacetylderivat I durch Anlagerung von 1 Mol H₂ pro Mol des Polyens.

b) Aus dem Tetraol VI durch partielle Reduktion zum Tetraol VII und anschliessende vierfache Wasserabspaltung.

Beide Methoden lieferten nur geringe Mengen an dem gesuchten Monoacetylderivat IIIa. Das erste Verfahren erwies sich als das bessere. Die zweite Methode gab nach der Wasserabspaltung ein kompliziertes Gemisch von Substanzen, deren Trennung schwierig war. Neben dem Monoacetylderivat IIIa entstanden hauptsächlich beträchtliche Mengen von 1,18-Diphenyl-tetramethyl-octadecanonaen (V) und seiner cis-Verbindungen, ferner die Diacetylenverbindung I, das Monoacetylen-monokumulenderivat II und die entsprechende Dikumulen-Verbindung.

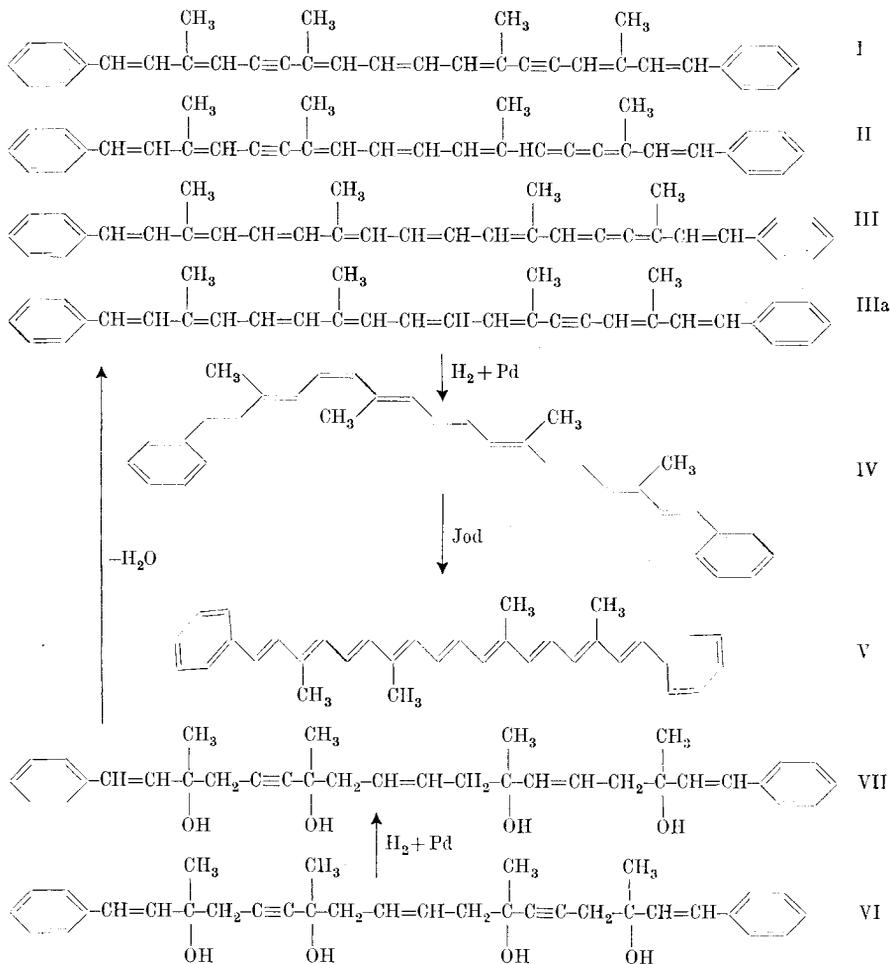
Die Hydrierung des Diacetylderivates I (1 Mol H₂ pro Mol des Polyens) lieferte hauptsächlich cis-Verbindungen. Diese wurden mit-

¹⁾ C. H. Eugster, C. Garbers & P. Karrer, *Helv.* **35**, 1179 (1952).

²⁾ Bezeichnung der Verbindungen in der Abhandlung *Helv.* **35**, 1179 (1952).

³⁾ C. F. Garbers, C. H. Eugster & P. Karrer, *Helv.* **35**, 1850 (1952).

tels Jod und Bestrahlung zu den trans-Verbindungen isomerisiert und durch Chromatographie an „saurem“ Al_2O_3 in vier Bestandteile zerlegt, nämlich in das 1,18-Diphenyl-octadecanonaen (V), das Diacetylderivat I und zwei Substanzen, die in Benzol bei 483, 453 $\text{m}\mu$ Absorptionsmaxima zeigten. Diese zwei Verbindungen bildeten im Chromatogramm zwei Zonen und kristallisierten ganz verschieden.



Die Substanz aus dem oberen Teil der Säule kristallisierte in braunroten, viereckigen Blättchen aus, während die zweite Substanz (unterhalb der anderen) in tiefroten Nadelchen erhalten wurde. Wie schon oben erwähnt, liegen die Absorptionsmaxima beider Pigmente bei den gleichen Wellenlängen, aber ihre Absorptionskurven weisen doch gewisse kleinere Differenzen auf (siehe Kurven). Wir müssen die Frage noch offen lassen, ob diese beiden Farbstoff-Fractionen ver-

schiedene Verbindungen sind. Es ist möglich, dass das „saure“ Al_2O_3 eine teilweise Isomerisierung des Monoacetylen IIIa zu der Monokumulenverbindung III bewirkt hat und dass daher in dem im Chromatogramm tiefer liegenden, in Nadelchen kristallisierenden Pigment das Monokumulenderivat III vorliegt.

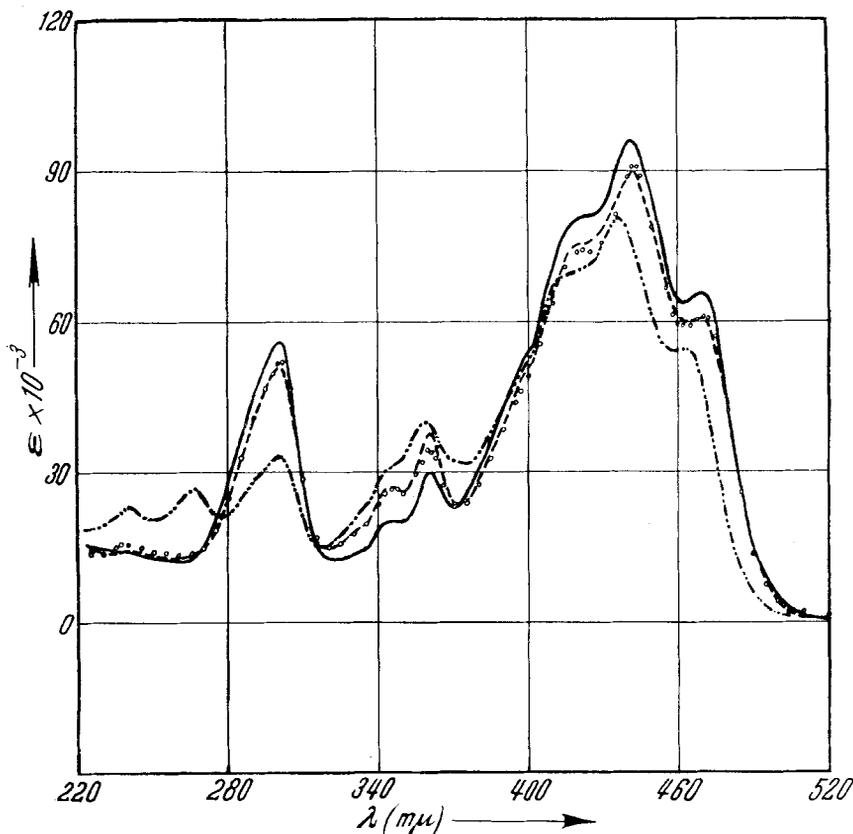


Fig. 1.

Lösungsmittel: Cyclohexan.

Hydrierung der Diacetylenverbindung I.

a) ——— Substanz aus Zone 2. (IIIa) $c = 9,603 \times 10^{-6}$.m.

b) - - - - - Substanz aus Zone 3. (III) $c = 9,399 \times 10^{-6}$.m.

Hydrierung des Mono-acetylen-monokumulen-Derivates II

- · - · - · - cis-Verbindung IIIb. $c = 9,828 \times 10^{-6}$.m.

○ ○ ○ ○ ○ Messpunkte des „fünften“ Pigmentes (Helv. **35**, 1179 (1952)).
 $c = 1,119 \times 10^{-5}$.m.

Die fünfte Substanz¹⁾, die früher isoliert worden ist, besitzt den gleichen Smp. und gleiches Spektrum (siehe Kurven) wie das „Monokumulen III“.

¹⁾ C. H. Eugster, C. Garbers & P. Karrer, Helv. **35**, 1179 (1952).

Auch die zweite Methode zur Darstellung dieses Polyens (Absorptionsmaxima 483, 452 $m\mu$ in Benzol) lieferte eine Substanz, die dem „Monokumulen III“ sehr ähnlich war.

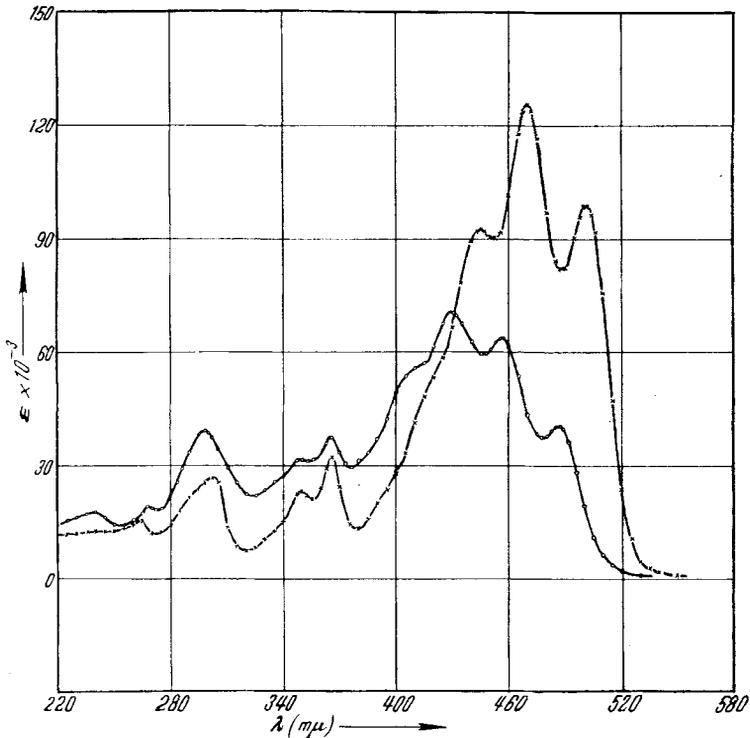


Fig. 2.

- cis-(5,6)-1,18-Diphenyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadecanonaen in Cyclohexan,
 $c = 8,772 \times 10^{-6}$ -m.
 —×— Die gleiche Lösung nach Zugabe von 1% Jod (bezogen auf das Polyen) und
 Bestrahlung.

Zur Herstellung der Monoacetylenverbindung IIIa wurde auch das Monoacetylen-monokumulenderivat II verwendet. Die Isomerisierung der bei der Hydrierung entstandenen cis-Verbindungen hat man unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wie bei den Hydrierungen des Diacetylenderivates I (Jod). Neben dem ganz-trans-Polyen V und Ausgangsmaterial konnten hier ebenfalls zwei Verbindungen isoliert werden. Die eine besass in Benzol Absorptionsbanden bei 483, 452 $m\mu$, schmolz bei 164–164,5° und kristallisierte in feinen, tiefroten Nadelchen aus. Unterhalb dieser Substanz haftete auf der Säule ein Pigment, das nach mehrmaligem Umkristallisieren konstant bei 152–155° schmolz und in Benzol um 6 $m\mu$ kürzerwellig absorbierte. Die Substanz (cis-Verbindung IIIb 477 $m\mu$ (447) $m\mu$ in

Benzol) konnte thermisch isomerisiert werden. Durch Erhitzen auf 155° (d. h. bis zum Schmelzpunkt) konnte sie in das Monoacetylen-derivat III a (Absorptionsmaxima 483, 453 m μ in Benzol) umgelagert werden. Es scheint somit, dass diese cis-Verbindung III b in der Kette eine cis-Doppelbindung und eine Dreifachbindung enthält. Auch Jodbehandlung ergibt diese Umlagerung.

Die partiellen Hydrierungen des Monoacetylen-derivates III a und des „Monokumulens III“ lieferten dieselbe cis-Verbindung IV des 1,18-Diphenyl-tetramethyl-octadecanonaens. Dieses Mono-cis-1,18-diphenyl-tetramethyl-octadecanonaen (IV) hat eine cis-Bindung an einer sogenannten „verbotenen“, d. h. der 5,6-Stellung. Früher hatten wir die 5,6-13,14-Di-cis-Form desselben Polyens aus dem Diacetylen-derivat hergestellt¹⁾ (siehe Kurven). Während die Absorptionskurve dieses Di-cis-1,18-diphenyl-tetramethyl-octadecanonaens nur Wendepunkte und keine Feinstruktur besitzt, weist diejenige des 5,6-Mono-cis-1,18-diphenyl-tetramethyl-octadecanonaens etwas schärfer ausgeprägte Maxima auf. Der Ersatz der trans-Konfiguration durch cis in der Stellung 5,6 hat eine bedeutende Verschiebung der Lage der Absorptionsmaxima zur Folge.

C. F. Garbers dankt der Universität Pretoria für ein Stipendium, welches ihm die Ausführung der vorliegenden Arbeit ermöglichte.

Experimenteller Teil.

Hydrierung des Diacetylen-derivates I. 120 mg eines 5-proz. bleivergifteten Palladium-CaCO₃-Katalysators wurden in 17 ml Dioxan aushydriert und hierauf mit 34,13 mg der Diacetylenverbindung I versetzt. Die Hydrierung begann sofort und nach der Aufnahme von 1,1 Mol H₂, bezogen auf 1 Mol des Polyens, wurde sie abgebrochen (11 Min.). Hierauf hat man filtriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wurde mit den analogen Hydrierungsprodukten aus zwei weiteren Ansätzen zusammengenommen und in 20 ml Benzol gelöst. Hierauf haben wir 2 mg Jod (gelöst in 10 ml Benzol) zugeben und die Lösung 1 Std. lang bestrahlt (Tungsten-Lampe 200 W). Diese Lösung wurde dann mit Petroläther (30—60°) auf 60 ml verdünnt und an „saurem“ Al₂O₃²⁾ (Säule \varnothing 2 cm) chromatographiert. Zum Entwickeln benutzte man Benzol-Petroläther-Mischung 3:2. Nach längerem Nachwaschen zeigte die Kolonne folgende Zonen:

		Abs.-Max. in Benzol	
Oben	farblose Zone	1 cm	
1. Zone	violett	0,1 cm	Spektrum sehr diffus
2. Zone	tiefrot	0,7 cm	516, 480, 452 m μ (= ganz-trans-Verb. V)
3. Zone	braunorange	4,7 cm	487, 457 m μ (= Monoacetylen-derivat III a)
4. Zone	gelb	9,8 cm	463 m μ (= Ausgangsmaterial)

Ferner waren zwei blassgelbe Zonen zu bemerken, die schnell durch die Kolonne wanderten. Wahrscheinlich handelte es sich um zu weit hydrierte Substanz.

Aus Zone 4 wurden 36 mg des Diacetylen-derivates I zurückgewonnen. Diese Substanz haben wir nochmals hydriert, mit einem anderen Ansatz (35 mg) des Diacetylen-derivates I vereinigt und, wie oben beschrieben, aufgearbeitet.

¹⁾ Helv. **35**, 1850 (1952).

²⁾ Al₂O₃ Merk nach Brockmann aufgeschlämmt in Wasser und angesäuert mit HCl bis pH = 5.4. Getrocknet bei 110° (12 Std.).

Das Monoacetylderivat IIIa wurde eluiert und wieder an „saurem“ Al_2O_3 chromatographiert (\varnothing 2 cm). Die Entwicklung erfolgte durch 3stündiges Nachwaschen mit Benzol-Petroläther-Gemisch 1:1.

			Abs.-Max. in Benzol
Oberste Zone	2,3 cm	farblos	
1. Zone	0,3 cm	violett und tiefrot	518 $m\mu$ (unscharf)
2. Zone	3,2 cm	braunorange	487, 457 $m\mu$
3. Zone	2,0 cm	braunorange	483, 453 $m\mu$

Daneben war sehr wenig unverändertes Diacetylderivat I noch vorhanden. Bei allen Chromatogrammen auf „saurem“ Al_2O_3 erschien eine violette Zone. Diese enthielt nur wenig Substanz und zeigte keine scharfen Absorptionsbanden. Es sind vielleicht Produkte, welche unter der Einwirkung des Jods entstehen. Bei der thermischen Isomerisation beobachteten wir sie nicht.

Zone 2 haben wir mit Benzol-Methanol 9:1 eluiert, die Lösung eingedampft und den Rückstand aus CS_2 -Alkoholmischung kristallisiert. Er kristallisierte in braunroten, viereckigen Blättchen aus. Ausbeute: 7–8 mg, Abs.-Max.: 483, 453 $m\mu$ (Benzol) Smp. 158–159,5°.

Diese Substanz (Monoacetylderivat IIIa) haben wir für die Hydrierung benutzt und deswegen wurde auf weitere Reinigung verzichtet. Sie ist leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Dioxan, schwer löslich in Cyclohexan und Petroläther und sehr schwach löslich in Alkohol.

Zone 3 lieferte auf dem gleichen Weg 10,2 mg in tiefroten Nadelchen kristallisierende Verbindung. Smp. 159°. Sie wurde nochmals umkristallisiert und schmolz dann bei 164°. Abs.-Max.: 483, 453 $m\mu$ (Benzol).

Auch bei den Vorversuchen hatten wir zwei Zonen beobachtet. Die Substanz aus der oberen Zone kristallisierte in Blättchen, diejenige aus der unteren Zone in feinen Nadelchen.

Die quantitativen Spektren, bestimmt im *Beckman*-Spektrophotometer, zeigten Differenzen (siehe Kurven). In einer früheren Arbeit wurde ein fünftes Pigment¹⁾ isoliert, das gleichen Smp., gleiche Absorptionsspektren und Kristallform besass wie die Substanz aus Zone 3. Beide sind vermutlich die Monokumulverbindungen III, während die Substanz aus Zone 2 dann die Monoacetylenverbindung IIIa darstellt; es ist aber nicht ganz ausgeschlossen, dass die Strukturformeln der beiden Pigmente vertauscht werden müssen.

Lösungsmittel: Cyclohexan.

Verbindung	Max. ($m\mu$)	log ϵ
Substanz aus Zone 2 . . .	301, 442, 470,5	4,75; 4,98; 4,82
Substanz aus Zone 3 . . .	301, 442, 470	4,71; 4,95; 4,78
Substanz 5 aus der früheren Arbeit	301, 442, 470	4,72; 4,96; 4,78

Hydrierung der Acetylen-Kumulverbindungen II. 80 mg Pd-Katalysator wurden in 18 ml Dioxan aushydriert und hierauf 35,12 mg des Acetylen-Kumulens II zugegeben. Nach Aufnahme von 1,5 Mol H_2 pro Mol des Polyens (1½ Std.) wurde die Hydrierung abgebrochen und die Lösung wie diejenige aus der Hydrierung des Diacetylen-derivates aufgearbeitet (vgl. vorstehend).

Wir haben insgesamt 140 mg des Polyens hydriert und chromatographiert. Alle Zonen mit Abs.-Max. bei ca. 487, 457 $m\mu$ (Benzol) wurden dann nochmals an „saurem“ Al_2O_3 chromatographiert. (Säule \varnothing 2 cm.)

¹⁾ C. H. Eugster, C. Garbers & P. Karrer, Helv. 35, 1179 (1952).

			Abs.-Max. in Benzol
Oberste Zone	0,8 cm	gelblich	
1. Zone	0,1 cm	violett	keine scharfen Banden
2. Zone	0,2 cm	tiefrot	518 m μ (= ganz-trans-Polyen V)
3. Zone	5,5 cm	braunorange	486, 456 m μ (= Monokumulene III)
4. Zone	4,3 cm	braunorange	481, 451 m μ (= cis-Verbindung III b)
5. Zone	0,3 cm	gelb	463 m μ Ausgangsmaterial

Zone 3 wurde mit Benzol-Methanolmischung (9:1) eluiert, das Eluat eingedampft und der Rückstand aus Schwefelkohlenstoff-Alkohol kristallisiert. Der Farbstoff kristallisierte in tiefroten Nadelchen, die nach zwei weiteren Umkristallisationen scharf bei 164—164,5° schmolzen. Ausbeute: 8,5 mg; Abs.-Max. 483, 453 m μ (Benzol).

Die Kristalle sind identisch mit der Substanz III aus Zone 3 nach der Hydrierung der Diacetylenverbindung I.

Zone 4 lieferte 15 mg orange-rote Blättchen. Der Smp. blieb trotz weiteren Umkristallisationen konstant bei 152—155°. Abs.-Max. 477, 447 m μ (Benzol). Die Abs.-Max., bestimmt im Beckman-Spektrophotometer, sind die folgenden (Cyclohexan): 436 m μ (log ϵ 4,91); 463 m μ (log ϵ 4,74). Nach Zugabe von Jod wurde das Spektrum diffus und längerwellig.

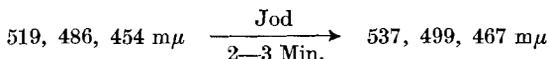
Es handelt sich hier um eine cis-Form der Monoacetylenverbindung IIIa. Eine Probe (ca. 5 mg) wurde rasch auf 155° erhitzt (Smp.). Dabei erfolgte Isomerisierung. Die umgelagerte und zwei Mal aus Schwefelkohlenstoff-Alkohol umkristallisierte Substanz besass in Benzol Abs.-Max. bei 483,5; 452 m μ und schmolz bei 164°.

Diese umgelagerte Substanz wurde an „saurem“ Al₂O₃ chromatographiert (\varnothing 1,3 cm). Die Entwicklung erfolgte durch Nachwaschen mit 75 ml Benzol-Petroläther-Mischung 2:3. Die Kolonne zeigte folgende Zonen:

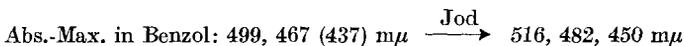
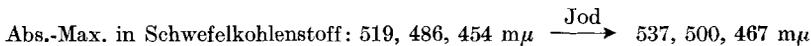
			Abs.-Max. in Benzol
Oben	0,1 cm	braun	
Farblose Zwischenzone	0,2 cm		
2. Zone	1,4 cm	braungelb	486, 456 m μ
3. Zone	0,3 cm	tiefgelb	480, 450 m μ

Das Spektrum der Substanz aus Zone 2 stimmt mit demjenigen des Monoacetylen-derivates IIIa (trans-Konfiguration an allen Kohlenstoffdoppelbindungen) überein.

Hydrierung des Monoacetylen-derivates IIIa zu der mono-cis-Verbindung IV. 40 mg Pd-Katalysator (*Lindlar*) wurden in 12 ml reinem Dioxan aushydriert und hierauf 9,78 mg des Monoacetylen-derivates IIIa zugegeben. Die H₂-Aufnahme fing sofort an; nach 2½ Std. war die Geschwindigkeit der Aufnahme bis auf 1/5 der Anfangsgeschwindigkeit gefallen (1,9 Mol H₂/Mol des Polyens). Die Hydrierung wurde dann abgebrochen, die Lösung filtriert und bei niedriger Temperatur unter Lichtausschluss eingedampft. Die Rohsubstanz zeigte folgende Abs.-Max. in Schwefelkohlenstoff:



Der Rückstand wurde in wenig Schwefelkohlenstoff aufgenommen, die Lösung filtriert und eingengt. Nach Zugabe von absolutem Äthanol kristallisierte die mono-cis-Verbindung IV aus. Die Kristalle wurden nach 3 Std. abgentscht und mit kaltem Alkohol gewaschen. Ausbeute: 4,1 mg, Smp. 206—208° (unkorr.) (Umwandlung bei ca. 140—145°.)



Die Absorptionsspektren, bestimmt im Beckman-Spektrophotometer, wiesen die folgenden Abs.-Max. auf (Lösungsmittel: Cyclohexan):

cis-Verbindung

Abs.-Max.	log ϵ	Abs.-Min.	log ϵ
430 m μ	4,85	446 m μ	4,77
456 m μ	4,81		
486 m μ	4,61	478 m μ	4,58

Durch Jod umgelagerte Substanz *Reines ganz-trans-Diphenyl-tetramethyl-octa-decanonaen*

Abs.-Max.	log ϵ	Abs.-Max.
445 m μ	4,97	445 m μ
470 m μ	5,10	470,5 m μ
501 m μ	4,99	503,5 m μ

Hydrierung des Monokumulenderivates III. Wie im vorstehenden Beispiel wurden 40 mg bleivergifteter Pd-Calciumcarbonat-Katalysator in 12 ml Dioxan aushydriert und hierauf 9,989 mg des Polyens zugegeben. Die Wasserstoffaufnahme setzte nicht sofort ein, deshalb wurden weitere 20 mg Katalysator hinzugefügt. Die Hydrierung ging trotzdem sehr langsam vor sich. Nach Aufnahme von 1,5 Mol ($3\frac{1}{2}$ Std.) kam sie praktisch zum Stillstand, worauf wir sie abbrachen. Das Reaktionsgemisch wurde in gleicher Weise wie im vorbeschriebenen Versuch aufgearbeitet.

Wir erhielten 3,8 mg der mono-*cis*-Verbindung IV. Smp. 203–208° (Umwandlung ca. 142–145°). Sie zeigte die gleichen Abs.-Max. wie das mono-*cis*-1,18-Diphenyl-tetramethyl-octadecanonaen, welches man durch Hydrierung der Monoacetylen-Verbindung IIIa hergestellt hatte. Die quantitativen Spektren, bestimmt im *Beckman*-Spektrophotometer, waren ebenfalls identisch.

Das Chromatogramm dieser *cis*-Verbindung erwies sich als einheitlich (nur eine Farbzone).

Zusammenfassung.

Aus 1,18-Diphenyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-diin-(5,13)-heptaen-(1,3,7,9,11,15,17) (I) sowie aus 1,18-Diphenyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-in-(5)-nonaen-(1,3,7,9,11,13,14,15,17) (II) konnten durch partielle Reduktion zwei kristallisierte, sehr ähnliche Pigmente isoliert werden, von denen das eine das 1,18-Diphenyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-in-(5)-octaen-(1,3,7,9,11,13,15,17) (IIIa), das andere das 1,18-Diphenyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-decaen-(1,3,4,5,7,9,11,13,15,17) (III) zu sein scheint. Die beiden Pigmente IIIa und III lieferten bei der partiellen Reduktion mit Wasserstoff und Palladium das 5,6-Mono-*cis*-1,18-diphenyl-tetramethyl-octadeca-nonaen (IV), welches unter der Wirkung von Jod zum ganz-*trans*-1,18-Diphenyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadecanonaen isomerisiert wird.

Die Verbindung IIIa wurde auch aus einer mono-*cis*-Verbindung IIIb durch Erwärmen auf den Smp. erhalten.

Ein früher (*Helv. 35*, 1179 (1952)) in kleinen Mengen erhaltenes Polyen, das als „fünfte“ Substanz bezeichnet worden ist, erwies sich mit dem hier beschriebenen Pigment III identisch.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.