

Die Absorptionsspektren der Bis-dehydro-lycopine b und c in Cyclohexan werden durch Fig. 1 wiedergegeben. Bei der Verbindung b ist das längerwellige Absorptionsmaximum um ca. $6\text{ m}\mu$ gegen Rot verschoben, seine Extinktion ist bedeutend höher als beim Bis-dehydro-lycopin c; Bis-dehydro-lycopin a zeigt eine ähnlich grosse Rotverschiebung ($5-6\text{ m}\mu$) gegenüber dem Absorptionsmaximum von b. Analoge Unterschiede in den Extinktionen sind früher bei den entsprechenden Farbstoffen der 1,18-Diphenylreihe beobachtet worden¹⁾.

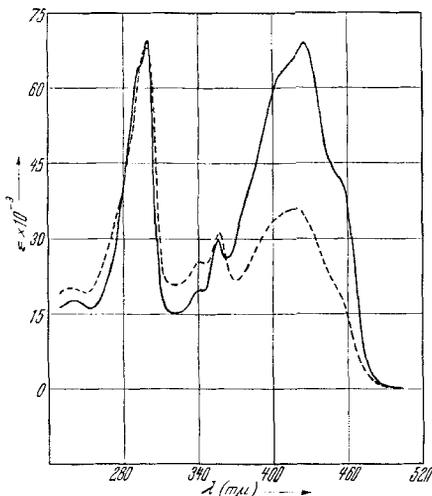


Fig. 1.

— Bis-dehydro-lycopin b (in Cyclohexan); $\epsilon = 1,55 \times 10^{-5}\text{-m.}$
 - - - - Bis-dehydro-lycopin c (in Cyclohexan); $\epsilon = 1,109 \times 10^{-5}\text{-m.}$

Durch partielle Reduktion der Bis-dehydro-lycopine b und c mit Wasserstoff und Lindlar-Palladiumkatalysator erhielten wir drei cis-Lycopine. Das einzige beobachtete Reduktionsprodukt mit cis-Konfiguration aus Bis-dehydro-lycopin b soll cis-Lycopin b genannt werden. Sein Spektrum ist in Fig. 2 dargestellt, zusammen mit dem Absorptionsspektrum des Poly-cis-Lycopins III von *L. Zechmeister & J. H. Pinckard*²⁾ und dem Spektrum des ganz-trans-Lycopins, in das cis-Lycopin b durch Spuren Jod sehr schnell umgelagert wird.

Die Reduktion des Bis-dehydro-lycopins c ergab 2 cis-Lycopine, die cis-Lycopin c und cis-Lycopin c' genannt werden; ersteres ist etwas längerwellig als letzteres. Ihre Absorptionsspektren sind in Fig. 3 ersichtlich, zusammen mit jenen des „Poly-cis-Lycopins V“ von *L. Zechmeister & J. H. Pinckard*²⁾ und dem Spektrum des ganz-trans-Lycopins, in welches die cis-Lycopine c und c' durch Jod verwandelt werden.

¹⁾ Helv. **35**, 1850 (1952).

²⁾ Am. Soc. **69**, 1930 (1947).

Bei der partiellen Reduktion der Verbindung IIa kann ein Di-cis-lycopin entstehen, mit cis-Konfiguration an den durch die C-Atome 11–12 und 11'–12' begrenzten Doppelbindungen. Aus den Pigmenten IIb und IIc können theoretisch verschiedene Di- und

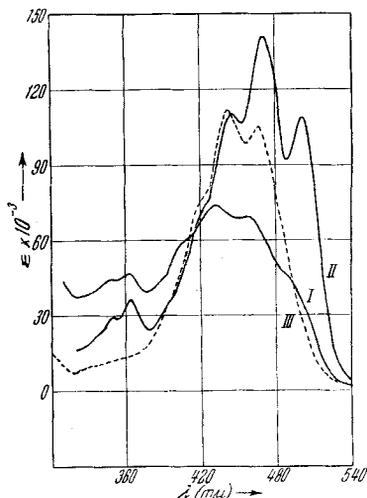


Fig. 2.

- Kurve I. Cis-Lycopin b (in Cyclohexan).
 Kurve II. Die gleiche Lösung nach der Isomerisierung mit Jod.
 Kurve III. Poly-cis-lycopin III (in Hexan) (Am. Soc. **69**, 1930 (1947)).

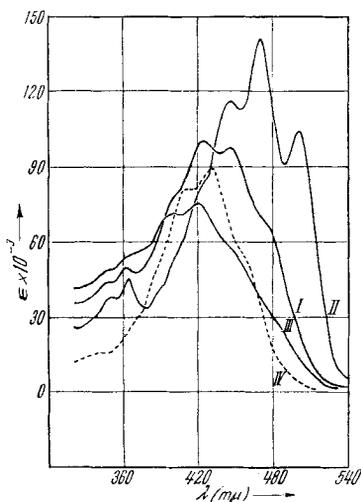


Fig. 3.

- Kurve I. Cis-Lycopin c (in Cyclohexan).
 Kurve II. Die gleiche Lösung nach Zugabe von Jod.
 Kurve III. Cis-Lycopin c' (in Cyclohexan).
 Kurve IV. Poly-cis-lycopin V (in Hexan) (Am. Soc. **69**, 1930 (1947)).

Poly-cis-lycopine entstehen, wobei aber cis-Konfiguration nur zwischen den C-Atomen 9–10, 11–12 und 9'–10', 11'–12' in Betracht fällt. Die zwischen den C-Atomen 11–12 bzw. 11'–12' befindlichen Kohlenstoffdoppelbindungen sind solche, an denen cis-Konfiguration nach den früheren Anschauungen „verboten“ wäre. Form und Verlauf der Absorptionskurven der (noch nicht kristallisiert erhaltenen, aber chromatographisch reinen) cis-Lycopine b, c und c' lassen klar erkennen¹⁾, dass diese Verbindungen zu den Polyenen mit cis-Konfiguration an „behinderten“ Doppelbindungen gehören, wie dies nach der Art ihrer Synthese der Fall sein muss. Auch in der Lycopinreihe sind somit cis-Formen fassbar, welche an sog. „behinderten“ Doppelbindungen cis-Konfiguration besitzen; die von uns dargestellten erweisen sich aber als verhältnismässig unbeständig.

Aus den Figuren 2 und 3 geht weiterhin hervor, dass die Absorptionsspektren der synthetischen cis-Lycopine b, c und c' ähnlich denjenigen des „Poly-cis-lycopins III“ und „Poly-cis-lycopins V“ von *Zechmeister & Pinckard* sind. Die früher¹⁾ geäußerte Vermutung, dass auch diese Poly-cis-lycopine cis-Konfiguration an „verbotenen“ Doppelbindungen besitzen, erhält hierdurch eine gewisse Stütze.

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

Für die Unterstützung dieser Arbeit durch die *Arbeitsbeschaffungskredite des Bundes* danken wir bestens.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Tetraols I. Dieses Tetraol wurde nach der früher beschriebenen Methode²⁾ hergestellt, durch gewisse Abänderungen der Arbeitsweise konnte die Ausbeute an Tetraol aber wesentlich gesteigert werden. Diese Abänderung ist folgende:

Bei der Zugabe der Äthylmagnesiumbromidlösung zur Acetylenverbindung ist die Äthan-Entwicklung anfangs rasch, wird aber nach Zugabe von 0,8–1 Mol der *Grignard*-Lösung sehr langsam. In unseren Versuchen entwickelten sich jeweils nur 1,6 Mol Äthan (statt 2 Mol). Die Menge des Octen-dions, die zu der so bereiteten siedenden Lösung des Magnesiumsalzes hinzugefügt wird, wird nun unter der Annahme berechnet, dass die schnelle Äthan-Entwicklung der Reaktion zwischen der OH-Gruppe und C_2H_5MgBr , die langsame Äthan-Entwicklung der Reaktion zwischen der $C\equiv CH$ -Gruppe und C_2H_5MgBr zuzuschreiben ist. Es wird also nur so viel Octen-dion hinzugefügt, dass 2 Mol der versalzten Acetylenverbindung auf 1 Mol des Diketons treffen. Die Ausbeute aus 3,3 g Octen-dion betrug unter diesen Umständen 8,6 g Tetraol I.

Herstellung der Bis-dehydro-lycopine a bzw. b bzw. c aus dem Tetraol I. Man löste einerseits 2,423 g des Tetraols I in 170 ml Toluol, andererseits 232 mg p-Toluolsulfonsäure in 20 ml Toluol, erhitze beide Lösungen zum Sieden, goss sie hierauf heiss zusammen und hielt das Gemisch 15 Sek. kochend. Hierbei färbte sich die Lösung tief dunkel. Sie wurde sehr schnell abgekühlt, in ca. 50 ml gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung eingegossen, mit 200 ml Petroläther nachgespült; hierauf wurde die wässrige Natriumhydrogencarbonat-Schicht von der Petroläther-Toluol-Schicht getrennt. Letztere haben wir hierauf dreimal mit 50 ml 90-proz. Methanol ausgeschüttelt, sie dann über Natriumsulfat getrocknet und schliesslich im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde an einer Säule von Aluminiumoxyd (*Brockmann*, Aktivität I–II) chromatographiert. Durchmesser der Säule 3,5 cm. Zur Entwicklung des Chromatogramms

¹⁾ Vgl. dazu auch die Ausführungen in *Helv.* **35**, 1850 (1952).

²⁾ *P. Karrer, C. H. Eugster & E. Tobler, Helv.* **33**, 1349 (1950).

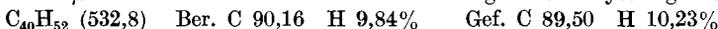
verwendete man 1,1 l eines Benzol-Petroläther-Gemisches, das die Komponenten im Verhältnis 1 : 4 enthält. Nach der Entwicklung des Chromatogramms liessen sich in der Kolonne im UV.-Licht folgende Zonen erkennen, die getrennt und einzeln eluiert worden sind:

		Abs.-Maxima in CS ₂	
1. Zone (oberste)	braunrot	6 cm	Totalabsorption von 473 m μ an
2. „	braungelb	2,6 cm	Schatten bei 494 m μ
3. „	braungelb	3,2 cm	491 m μ (+ schwache 2. Bande)
4. „	tiefgelb	5,6 cm	486 m μ (+ schwache 2. Bande)
5. „	hellgelb	5 cm	ca. 480 m μ (unscharf)
6. „	wenig gefärbt	ca. 3 cm	keine Banden

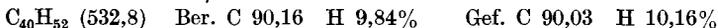
Zur Elution der einzelnen Zonen verwendete man ein Benzol-Methanol-Gemisch 9:1. Hierauf wurde das Pigmentgemisch jeder Zone nochmals chromatographiert. Diejenigen Farbstoff-Fraktionen, die übereinstimmende Absorptionsmaxima aufwiesen, haben wir vereinigt und aus Schwefelkohlenstoff-Alkohol-Gemisch umkristallisiert.

Aus den Zonen 2 und 3 wurden 8 mg orange-farbige Kristalle gewonnen, welche in CS₂-Lösung bei 491 und 460 m μ Absorptionsmaxima besaßen. Es handelt sich bei dieser Verbindung um das Bis-dehydro-lycopin a. Die Substanz war sehr unbeständig. Nach 14 Tagen hatte sie sich in der evakuierten Ampulle in einen hellgelben Stoff umgewandelt, der in organischen Lösungsmitteln vollkommen unlöslich war.

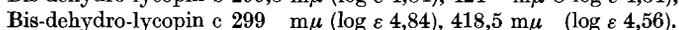
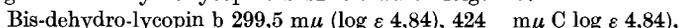
Die Zone 4 lieferte nach der Kristallisation aus Schwefelkohlenstoff-Alkohol-Gemisch 17 mg rotorange Kristalle vom Smp. 134–137°. Die Verbindung ist das Bis-dehydro-lycopin b. Die Schwerpunkte ihrer Absorptionsbanden in CS₂-Lösung lagen bei 485,5 und 456 m μ . Nach dem Trocknen im Hochvakuum ergab die Analyse folgende Werte:



Aus der Zone 5 gewannen wir 10 mg sehr schön ausgebildeter gelboranger Kristalle vom Smp. 90–91° (kristallisiert aus Schwefelkohlenstoff-Alkohol-Gemisch). Die Substanz ist das Bis-dehydro-lycopin c. Ihre CS₂-Lösung liess im Spektroskop eine Bande mit Absorptionsmaximum 480 m μ erkennen.



Die im Beckman-Spektrophotometer bestimmten Absorptionsmaxima in Cyclohexanlösung der Bis-dehydro-lycopine b bzw. c waren folgende:



Aus den Mutterlaugen konnten weitere Mengen von Bis-dehydro-lycopin b und Bis-dehydro-lycopin c gewonnen werden.

Hydrierung des Bis-dehydro-lycopins b. 70 mg bleivergifteter Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator (*Lindlar*) wurden in 15 ml Dioxan unter Lichtausschluss aushydriert und hierauf mit 15,306 mg Bis-dehydro-lycopin b versetzt. Die Wasserstoffaufnahme begann sofort; nach 1 Std. waren 4 Mol H₂ pro Mol des Polyens absorbiert und die Hydrierung beendet. Die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme hatte sich gegen Ende des Hydrierungsvorganges nur wenig verlangsamt. Man filtrierte den Katalysator ab, wusch ihn mit CS₂ nach und dampfte die Lösung im Vakuum bei niedriger Temperatur und Lichtausschluss ein.

Der Rückstand wurde an einer Aluminiumoxydsäule (*Brockmann*, Aktivität II) unter Lichtausschluss chromatographiert und das Chromatogramm mit einer Mischung von Benzol und Petroläther (3:7) entwickelt. Nach längerem Nachwaschen liess die Kolonne (Durchmesser 2 cm) folgende Zonen erkennen:

		Abs.-Maxima in CS ₂	
1. Zone (oberste)	braun	0,7 cm	—
2. „	hellrot	0,4 cm	546 506 474 m μ (ganz-trans-Lycopin)
3. „	rot	0,2 cm	546 506 474 m μ (ganz-trans-Lycopin)
4. „	rosa	3,5 cm	524 492 (459) m μ $\xrightarrow{J_2}$ 544 504 (474) m μ
5. „	hellrosa	1,5 cm	524 492 (458) m μ $\xrightarrow{J_2}$ 544 504 (474) m μ
6. „	braungelb		keine Banden

Die Zonen 4 und 5 wurden mit Benzol-Methanol-Gemisch (9:1) eluiert und unter Lichtausschluss bei niedriger Temperatur eingedampft. Eine Probe des Rückstandes haben wir in Cyclohexan gelöst und mit dieser Lösung das Absorptionsspektrum bestimmt (Fig. 2). Die Konzentration der Farbstofflösung berechnete man dadurch, dass man den darin enthaltenen Farbstoff durch wenig Jod zum ganz-trans-Lycopin isomerisierte und aus der Extinktion die entstandene Menge ganz-trans-Lycopin ermittelte¹⁾. Dieses cis-Lycopin b liess in Cyclohexanlösung im *Beckman*-Spektrophotometer folgende Absorptionsmaxima erkennen:

433 m μ (log ϵ 4,87 berech.), 457 (\pm 2) m μ (log ϵ 4,84 ber.)

Hydrierung des Bis-dehydro-lycopins c. 50 mg *Lindlar*-Katalysator wurden in 12 ml Dioxan aushydriert und hierauf mit 10,179 mg Bis-dehydro-lycopin c versetzt. Die Wasserstoffaufnahme setzte sofort ein und wurde nach Absorption von 4 Mol H₂ pro Mol des Polyens abgebrochen. Hydrierung und Aufarbeitung haben wir unter möglichstem Lichtausschluss durchgeführt.

Das rohe Reduktionsprodukt wurde an Aluminiumoxyd (*Brockmann*, Aktivität II) chromatographiert und zur Entwicklung ein Benzol-Petroläther-Gemisch (3:7) verwendet. Durchmesser der Säule 2 cm. Die Kolonne zeigte folgende Zonen:

Abs. Maxima in CS₂

1. Zone (oberste)	bräunlich	0,5 cm	—
2. „	rotbraun	0,3 cm	ca. 532 m μ $\xrightarrow{J_2}$ 544 504 (474) m μ
3. „	hellrosa	2,5 cm	509, 480, (454) m μ $\xrightarrow{J_2}$ 544, 504, (474) m μ
4. „	hellrosa	3,5 cm	keine Banden $\xrightarrow{J_2}$ 544 505 (474) m μ
5. „	hellgelb		

Zone 2 enthielt nur wenig Substanz.

Zone 3 haben wir mit Benzol-Methanol (9:1) eluiert und die Lösung unter Lichtausschluss in der Kälte eingedampft. Das Absorptionsspektrum des Rückstandes — die Substanz wird als cis-Lycopin c bezeichnet — wurde im *Beckman*-Spektrophotometer bestimmt und die Konzentration der Lösung in ähnlicher Weise berechnet, wie das im vorstehenden Beispiel angegeben worden ist.

Das Absorptionsspektrum der Verbindung (Fig. 3) besass in Cyclohexan folgende Maxima:

425 m μ (log ϵ 5,00 berech.), 446 m μ (log ϵ 4,99 berech.)

Zone 4 ergab bei analoger Aufarbeitung cis-Lycopin c', dessen Absorptionsspektrum (Fig. 3) folgende Absorptionsmaxima erkennen liess:

400—403 m μ (log ϵ 4,85), 418—420 m μ (log ϵ 4,88). Lösungsmittel Cyclohexan.

Die hellgelbe Zone 5 enthielt wenig, wahrscheinlich weiter hydrierte Substanz.

Zusammenfassung.

Aus dem Tetraol I, 2, 6, 10, 14, 19, 23, 27, 31-Octamethyl-dotriacont-heptaen-(2, 6, 8, 16, 24, 26, 30)-diin-(12, 20)-tetraol-(10, 14, 19, 23), wurden durch Wasserabspaltung 3 ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die Bis-dehydro-lycopine a, b und c erhalten, für welche die Formeln IIa, IIb und IIc in Frage kommen. Zwei dieser Verbindungen wurden durch partielle Reduktion in cis-Lycopine (b, c, c') übergeführt, welche, mindestens teilweise, cis-Konfiguration an sog. „verbotenen“ Doppelbindungen besitzen. Alle dargestellten ungesättigten Kohlenwasserstoffe dieser Reihe erwiesen sich als relativ unbeständig.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Vgl. dazu *Zechmeister* u. Mitarbeiter, Am. Soc. **69**, 1930 (1947).