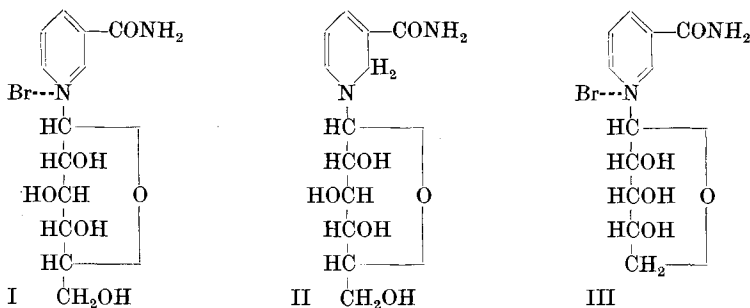


219. Kristallisiertes 3-Carbonsäureamid-N¹-D-ribosido-pyridiniumbromid und verwandte Verbindungen¹⁾

von M. Viscontini, R. Hochreuter und P. Karrer.

(7. X. 53.)

Vor 16 Jahren²⁾ ist es in unserem Laboratorium gelungen, als die den Codehydrasen im chemischen Aufbau am nächsten stehende Verbindung das Tetraacetat des 3-Carbonsäureamid-N¹-glucosido-pyridiniumbromids (I) sowie das N¹-D-Glucosido-o-dihydro-nicotinsäureamid (II) in kristallisierter Form herzustellen. Dagegen schlugen damals alle Versuche fehl, auch die entsprechenden Nicotinsäureamid-derivate mit Pentoseresten, z. B. die N¹-D-Ribosido-o-dihydro-nicotinsäure oder das 3-Carbonsäureamid-N¹-D-ribosido-pyridiniumbromid (III) oder analoge Arabinose- oder Xyloserverivate kristallisiert zu erhalten.



Später haben *Haynes & Todd*³⁾ diese Versuche wieder aufgenommen, aber ebenfalls nur amorphe Pentoseverbindungen erhalten können.

Unter Zuhilfenahme der Verteilungschromatographie ist es nun gelungen, das 3-Carbonsäureamid-N¹-D-ribosido-pyridiniumbromid (III) in kristallisierter Form in reinem Zustand zu gewinnen. Als Ausgangsmaterial diente Tetracetyl-D-ribose. Diese kommt, wie neuere Arbeiten gezeigt haben⁴⁾, in zwei Isomeren vom Smp. 110° und 85° vor. Wir arbeiteten zuerst mit der Verbindung vom Smp. 110°, die man in üblicher Weise in Acetobromribose verwandelte. Letztere liess sich

¹⁾ Vorläufige Mitteilung vgl. *Biochim. et Biophysica Acta*, Oktober 1953.

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

³⁾ *Soc.* **1950**, 303.

⁴⁾ G. A. Howard, B. Lythgoe & A. R. Todd, *Soc.* **1947**, 1052; H. Zinner, *B.* **83**, 153 (1950).

in Acetonitril-Eisessiglösung mit Nicotinsäureamid zum N-[Triacetyl-D-ribosido]-nicotinsäureamid (Triacetat von III) kondensieren, welches nach der papierchromatographischen Reinigung leicht kristallisierte. Es bildet feine Nadeln, die bei 142° schmelzen und nicht hygroskopisch sind. $[\alpha]_D^{20} = -4,5^{\circ}$ (in Wasser).

Durch Verseifung mittels wässriger Bromwasserstoffsäure erhielten wir aus diesem Triacetat 2 verschiedene Substanzen, die durch Verteilungschromatographie getrennt werden konnten. Die eine ist ein 3-Carbonsäureamid-N¹-D-ribosido-pyridiniumbromid der Formel III, die andere ein Monoacetat der Verbindung III. Erstere kristallisiert in zu Büscheln vereinigten Nadeln und schmilzt bei 147° unter Zersetzung.

Das Monoacetat von III, mit vorläufig noch unbekannter Stellung des Acetylrestes, schmilzt bei 170° und ist ebenfalls gut kristallisiert.

Das 3-Carbonsäureamid-N¹-D-ribosido-pyridiniumbromid (III) besitzt pyranoside Struktur, denn es verbrauchte bei der Oxydation mit Natriummetaperjodat nach *Malaprade*¹⁾ pro Mol 2,0 Mol Perjodsäure, wobei 1,01 Mol Ameisensäure gebildet wurden. Das Monoacetat von III beanspruchte 0,97 Mol Perjodsäure pro Mol; hierbei entstand keine Ameisensäure.

Die Frage ist noch offen, ob die Bindung des Riboserestes am Ring-Stickstoff des Nicotinsäureamids in der Substanz III β - oder α -glucosidisch ist.

Durch Phosphorylierung des 3-Carbonsäureamid-N¹-D-ribosido-pyridiniumbromids (III) mit Metaphosphorsäure erhielten wir einen Triphosphorsäureester. Die vorsichtige Hydrolyse dieses Triphosphates führte zu einem 3-Carbonsäureamid-N¹-D-ribosido-pyridinium-monophosphorsäureester. Herr Prof. *Arthur Kornberg* hatte die Freundlichkeit, diesen Phosphorsäureester auf sein Verhalten gegenüber 5'-Nucleotidase zu prüfen. Da er durch dieses Ferment nicht gespalten wird und er andererseits 1 Mol Perjodsäure verbraucht, scheint in ihm die Phosphorsäuregruppe in 2'- oder 4'-Stellung des Riboserestes zu stehen.

Das 3-Carbonsäureamid-N¹-D-ribosido-pyridiniumbromid (III) und der von ihm abgeleitete 3-Carbonsäureamid-N¹-D-ribosido-pyridinium-monophosphorsäureester sind die den Codehydrasen im chemischen Aufbau am nächsten stehenden Verbindungen, die bisher synthetisch hergestellt werden konnten.

Im Zusammenhang mit den vorbeschriebenen Versuchen wurde auch das 3-Carbonsäureamid-N¹-D-glucosido-pyridiniumbromid (I) aus dem entsprechenden Tetraacetat in einer einfacheren Weise hergestellt, als wir dies früher beschrieben haben²⁾. Das alte Verfahren beruhte darauf, das genannte Tetraacetat zuerst zu N-D-Tetraacetyl-

¹⁾ Bl. [4] **43**, 683 (1928); [5] I, 833 (1934). Vgl. ferner *B. Lythgoe & A. R. Todd*, Soc. **1944**, 592.

²⁾ Helv. **20**, 55 (1937).

glucosido-o-dihydro-nicotinsäureamid zu reduzieren, dieses alkalisch zu verseifen und hierauf das entstandene N-D-Glucosido-o-dihydro-nicotinsäureamid (II) durch Oxydation mit Jod zum 3-Carbonsäureamid-N¹-D-glucosido-pyridiniumbromid I zurückzuoxydieren. Die Verseifung des Tetraacetats von I zu der Verbindung II gelingt leichter mittels wässriger Bromwasserstoffsäure, ein Verfahren, das früher auch bei der Herstellung des N-D-Glucosido-trimethyl-ammoniumbromids $[(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5]\text{Br}$ verwendet worden war¹⁾ und jetzt auch zur Verseifung des Acetats von III zum 3-Carbonsäureamid-N¹-D-ribosido-pyridiniumbromid (III) Anwendung fand.

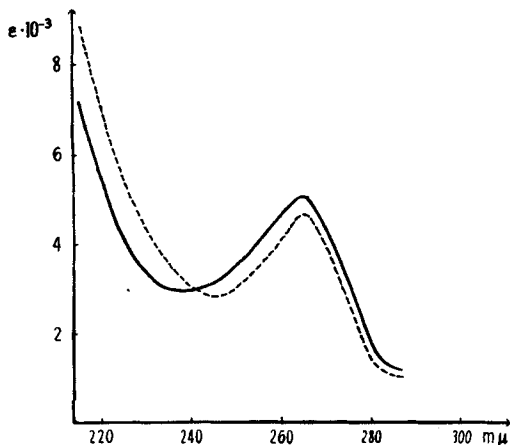


Fig. 1.

UV.-Spektren: — N-Ribopyranosido-nicotinsäureamid-bromid in Wasser, $c = 1,529 \cdot 10^{-4}$, Max. 265,5 mμ.
 - - - N-Triacetyl-ribosido-nicotinsäureamid-bromid in Wasser, $c = 1,0837 \cdot 10^{-4}$.

N¹-Glucosido-nicotinsäureamid-bromid (I) kristallisiert in feinen, nadelförmigen Kristallen, die sich zwischen 151–152° zersetzen. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +28,64^{\circ}$ (in Wasser).

Die vorliegende Arbeit wurde durch Mittel des *Schweiz. Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* und der *Fritz Hoffmann-La Roche-Stiftung zur Förderung wissenschaftlicher Arbeitsgemeinschaften in der Schweiz* unterstützt, wofür wir unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Ferner danken wir Herrn Prof. A. Kornberg für die Ausführung des enzymatischen Spaltungsversuches aufs beste.

Experimenteller Teil.

N¹-[Triacetyl-D-ribosido]-3-carbonsäureamid-pyridinium-bromid. Zur Darstellung der Acetobromribose wurden 20 g Tetraacetylribose vom Smp. 110° mit der doppelten Gewichtsmenge Eisessig, der bei 0° mit HBr gesättigt worden war, etwa 2 Std. bei Zimmertemperatur unter öfterem Umschütteln stehengelassen. Dann wurden der überschüssige Eisessig und Bromwasserstoff im Vakuum bei 30° Badtemperatur entfernt. Den

¹⁾ P. Karrer & J. Ter Kuile, *Helv.* **5**, 870 (1922).

sirupösen Rückstand haben wir unter Kühlung mehrmals mit Petroläther verrieben, bis die Acetobromribose kristallin wurde. Man wusch noch einige Male mit Petroläther nach, um den Bromwasserstoff vollständig zu entfernen, und löste das Produkt in wenig Acetonitril. Dazu gaben wir auf einmal eine Lösung von 8,6 g Nicotinsäureamid und 8,6 cm³ Eisessig in 200 cm³ Acetonitril und erhitzten 3 Std. zum leichten Sieden. Dann wurde die Mischung erkalten gelassen und mehrere Std. bei 0° aufbewahrt. Nach dieser Zeit hat man das abgeschiedene Nicotinsäureamid-hydrobromid abfiltriert und das Filtrat im Vakuum stark eingengt. Der Rückstand wurde alsdann mit Äther im Überschuss behandelt, wodurch das Kondensationsprodukt flockig ausgefällt werden konnte. Wir zentrifugierten, wuschen den Niederschlag mehrmals mit Äther und trockneten ihn über Phosphorpentoxyd. Ausbeute: 16,1 g farbloses, amorphes und stark hygroskopisches Rohprodukt.

Reinigung und Kristallisation. N¹-Triacetyl-D-ribosido-nicotinsäureamid-bromid wurde mittels der Verteilungschromatographie an Cellulosepulver gereinigt.

Zu diesem Zweck haben wir die Lösung von 2,5 g Rohprodukt in wenigen cm³ Methanol auf Cellulosepulver aufgetropft, dieses vermischt und im Exsikkator getrocknet. Alsdann wurde das Cellulosepulver-Adsorbat im Mörser zerrieben und 24 Std. in Gegenwart der zu verwendenden Lösungsmittel stehengelassen. Als solche dienten wassergesättigtes Butanol und Äther im Verhältnis 4:1. Zur Chromatographie wurde eine Glasröhre von 1,5 m Länge und 5 cm Durchmesser benützt, die auf eine Höhe von 70 cm mit Cellulosepulver schichtweise gestopft worden war. Nach zweitägigem Vorwaschen mit dem erwähnten Lösungsmittelgemisch haben wir das mit der adsorbierten Substanz beladene Cellulosepulver aufgetragen und das Chromatogramm entwickelt. Die Eluate wurden mit Hilfe eines Fraktionensammlers in Fraktionen von 16 cm³ (Dauer: 30 Min.) aufgefangen, die durch Absorptionsmessungen bei 270 bzw. 280 m μ auf den Gehalt der einzelnen Komponenten geprüft wurden. Nach Auftragen einer Intensitätskurve konnten die Einzelfractionen derselben Komponente vereint und getrennt aufgearbeitet werden.

Nach Abdampfen des Lösungsmittels konnte das 3-Carbonsäureamid des N¹-Triacetyl-D-ribosido-pyridinium-bromids aus Methanol-Isopropanol-Gemisch unter Zusatz von einigen Tropfen Bromwasserstoffsäurelösung kristallin erhalten werden: feine, weisse, nicht mehr hygroskopische Nadeln vom Smp. 142°.

Zur Analyse wurde die Substanz 5 Std. bei 60° im Hochvakuum über P₂O₅ getrocknet. Das Kristallwasser konnte jedoch nicht vollständig entfernt werden.

C ₁₇ H ₂₁ O ₈ N ₂ Br, ½ H ₂ O	Ber. C 43,41	H 4,71	N 5,93	Br 16,99%
(470,25)	Gef. „ 43,48	„ 4,70	„ 5,77	„ 16,39%

3-Carbonsäureamid des N¹-Monoacetyl-D-ribosido-pyridiniumbromids und des N¹-D-Ribopyranosido-pyridiniumbromids. 14 g N¹-Triacetyl-D-ribosido-nicotinsäureamid-bromid wurden in 170 cm³ 10-proz. wässriger Bromwasserstoffsäure gelöst und das Reaktionsgemisch 2 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Dann hat man dieses im Vakuum bei 30–35° bis auf wenige cm³ eingengt, den Rückstand in Methanol aufgenommen und diese Lösung in Äther eintropfen lassen, wobei das Monoacetylderivat, das vollständig entacetylierte Produkt und etwas Nicotinsäureamid-hydrobromid ausfielen. Ausbeute 9,1 g Rohprodukt.

Die Trennung und Reinigung dieser Produkte wurde wie beim vorangehenden Versuch mit Hilfe der Verteilungschromatographie an Cellulosepulver vorgenommen. Als Lösungsmittelgemisch diente wassergesättigte Butanol-Eisessig-Mischung im Verhältnis 4:1:5, der man nachher dasselbe Volumen Butanol zufügte. Bei einer Säulenhöhe von 80 cm, einem Durchmesser von 5 cm und einer Durchlaufgeschwindigkeit von 28 cm³ pro Std. betrug die Dauer der Chromatographie 10 Tage. Zum Chromatogramm verwendeten wir 2 g Rohprodukt.

Die Aufarbeitung geschah wie üblich. Die Eluate der einzelnen Verbindungen wurden im Vakuum stark eingengt. Das Nicotinsäureamid-hydrobromid schied sich dabei bereits kristallin ab, während das Monoacetylderivat und das 3-Carbonsäureamid des N¹-D-Ribosido-pyridiniumbromids vorerst nur als amorphes, hygroskopisches Pulver erhalten wurden. Beide Verbindungen konnten jedoch aus Methanol-Isopropanol-Gemisch in gut ausgebildeten Kristallen isoliert werden.

Das 3-Carbonsäureamid des N¹-Monoacetyl-D-ribosido-pyridiniumbromids schmilzt bei 170° unter Zersetzung. Ausbeute 600 mg.

C ₁₃ H ₁₇ O ₅ N ₂ Br	Ber. C 41,38	H 4,53	N 7,42	Br 21,20%
(377,16)	Gef. ,, 41,39	,, 4,34	,, 7,14	,, 21,64%
[α] _D ²⁰ = +10° in Wasser (c = 2,01)				

Das 3-Carbonsäureamid des N¹-D-Ribopyranosido-pyridiniumbromids kristallisiert in büschelförmigen Prismen vom Smp. 141–142° unter Zers. Bei rascherem Erhitzen liegt der Zersetzungspunkt bei 147°. Ausbeute 800 mg.

C ₁₁ H ₁₅ O ₅ N ₂ Br	Ber. C 39,41	H 4,51	N 8,36	Br 23,85%
(335,1)	Gef. ,, 39,68	,, 4,57	,, 7,94	,, 23,40%
[α] _D ²⁰ = +1° in Wasser (c = 2,02)				

Perjodsäure Oxydation. Das 3-Carbonsäureamid des N¹-Monoacetyl-D-ribosido-pyridiniumbromids I und das 3-Carbonsäureamid des N¹-Ribosido-D-pyridiniumbromids II wurden in Mengen von je 20 mg mit 0,3 bzw. 0,8 cm³ 0,3624-m. Natriummetaperjodatlösung versetzt und mit Wasser auf 25 cm³ aufgefüllt. Man liess zwei Tage stehen, pipettierte dann 5 cm³ heraus, versetzte mit Hydrogencarbonat und KJ und titrierte das ausgeschiedene Jod mit 0,1-n. H₃AsO₃ zurück. Diese Titration wurde nach einiger Zeit wiederholt, bis kein weiterer Verbrauch an Perjodsäure mehr nachgewiesen werden konnte. Dieses war nach 72 Std. der Fall. Die gebildete Ameisensäure wurde mit 0,01-n. NaOH und Methylrot als Indikator bestimmt:

Verbindung I: HJO₄ verbraucht 0,97 Mol pro Mol Substanz. HCOOH gebildet: keine.

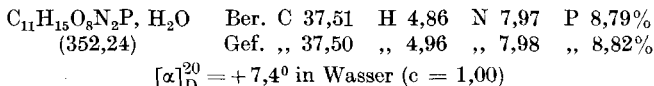
Verbindung II: HJO₄ verbraucht 2,0 Mol pro Mol Substanz. HCOOH gebildet: 1,01 Mol pro Mol Substanz.

N¹-D-Ribosido-nicotinsäureamid-phosphorsäureester. 6 g N¹-D-Ribopyranosido-nicotinsäureamid-bromid wurden mit 26 cm³ Metaphosphorsäure in einem Rundkolben vermischt und unter Evakuierung auf dem Ölbad langsam auf 70° erwärmt. Der Verlauf der Reaktion war an der starken Entwicklung von Bromwasserstoff zu erkennen, die nach 30 Min. nachliess und nach weiteren 20 Min. vollständig aufhörte. Hierauf liess man das zähflüssige, homogene, leicht gelbliche Reaktionsprodukt erkalten, verrieb es mit Isopropanol und filtrierte die Fällung in einer Glasfilternutsche ab. Sie wurde mit einem Isopropanol-Äther-Gemisch bis zur neutralen Reaktion des Filtrates gewaschen und hierauf möglichst rasch in 60 cm³ siedende 1-n. Salzsäure eingetragen. Die Flüssigkeit wurde 10 Min. bei Siedetemperatur gehalten, hierauf auf 50° abgekühlt und so weit im Vakuum eingeeengt, dass der Phosphorsäureester des N¹-D-Ribosido-nicotinsäureamids beim Versetzen mit Isopropanol-Äther-Gemisch flockig ausgefällt werden konnte. Wir filtrierten den voluminösen, sehr hygroskopischen Niederschlag ab und wuschen ihn mit Alkohol und Äther nach, wobei er stets unter einer Ätherschicht gehalten wurde. Hierauf trocknete man die Substanz im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 50°. Ausbeute 4,9 g.

3 g dieses rohen Phosphorsäureesters wurden an einer Cellulosesäule von 5 × 70 cm chromatographiert. Lösungsmittel: Propanol-Wasser 60:40. Der Rf-Wert der Substanz auf *Whatman*-Papier beträgt 0,27. Als Nebenprodukte wurden unverändertes Ausgangsmaterial (Rf = 0,42) und ein Polyphosphorsäureester (Rf = 0,09) festgestellt.

Diejenigen Einzelfractionen, welche dieselben Komponenten enthielten (Kontrolle durch Messung der Absorptionsmaxima), haben wir vereinigt und die Lösungsmittel abdestilliert. Die ersten Fractionen, welche die Adsorptionssäule passierte, enthielten Ausgangsmaterial (ca. 200 mg). Das Hauptprodukt, der Monophosphorsäureester des N¹-D-Ribosido-nicotinsäureamids, wurde zweimal aus Methanol-Äther-Gemisch umgefällt und mit zwei verschiedenen Lösungsmittelgemischen papierchromatographisch geprüft, wobei ein einziger Fleck festgestellt werden konnte. Die Rf-Werte für die Verbindung betragen im Propanol-Wasser-Gemisch 60:40 0,27 und in der Mischung von 5-proz. Na₂HPO₄-Lösung und Isoamylalkohol 0,88. Ausbeute 1,2 g.

Für die Analyse wurde die Substanz bei 50° im Hochvakuum über P₂O₅ während 7 Std. getrocknet.



Perjodsäureoxydation. Wir haben folgende Lösungen verwendet: Zweimal je 20 mg Phosphorsäureester in 50 cm³ Wasser, welches 0,6 cm³ 0,2416 m Natriummetaperjodat-lösung enthielt, 20 mg des Esters in 50 cm³ Wasser ohne Oxydationsmittel und eine Vergleichslösung von 0,6 cm³ der erwähnten Perjodatlösung in 50 cm³ Wasser. Der Überschuss an Perjodat wurde in den einzelnen Proben von je 10 cm³ mit 0,1-n. arseniger Säure zurücktitriert. Aus 6 durchgeführten Bestimmungen errechnete sich der mittlere Verbrauch an Perjodat zu 1,05 Mol pro Mol Phosphorsäureester. Bei der Titration auf Ameisensäure mit 0,01 n-NaOH wurde Phenolphthalein als Indikator benützt, da der Umschlag mit Methylrot nicht scharf ist. Die Bestimmungen zeigten, dass bei der Oxydation keine Ameisensäure gebildet worden war.

Rf.-Werte einiger tertiärer und quaternärer Pyridinverbindungen.
Aufsteigende Methode. Temperatur 18°.

Verbindung	Lösungsmittel		
	Butanol-Eisessig-Wasser 4:1:5	Butanol gesättigt mit H ₂ O/Äther 4:1	Butanol-Eisessig-Wasser 4:1:5 dann mit gleichem Vol. Butanol verdünnt
Nicotinsäureamid	0,76	0,60	0,61
Nicotinsäureamid, HBr	0,22 bis 0,32*		0,15
3-Carbonsäureamid des N ¹ -Tetraacetyl-glucosido-pyridiniumbromids	0,58		
3-Carbonsäureamid des N ¹ -D-Glucosido-pyridiniumbromids	0,14		
3-Carbonsäureamid des N ¹ -Triacetyl-ribosido-pyridiniumbromids	0,35	0,12	0,29
3-Carbonsäureamid des N ¹ -Monoacetyl-ribosido-pyridiniumbromids	0,20		0,09
3-Carbonsäureamid des N ¹ -D-Ribopyranosido-pyridiniumbromids	0,16	0,03	0,04

*) Stark abhängig von der Temperatur.

3-Carbonsäureamid des N¹-Tetraacetyl-D-glucosido-pyridiniumbromids. In einem Rundkolben wurden 26,9 g Acetobromglucose vom Smp. 89° und 9 g Nicotinsäureamid in 120 cm³ trockenem Acetonitril 3 Std. unter leichtem Rückfluss gehalten. Die anfangs klare Lösung trübte sich bald, und ein kristalliner Niederschlag fiel aus. Man liess erkalten und filtrierte nach dem Stehen über Nacht das ausgeschiedene Kondensationsprodukt ab. Ausbeute 23 g vom Smp. 195–199°. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol unter Zusatz von etwas Essigester schmolzen die nadelförmigen Kristalle bei 198°.

3-Carbonsäureamid des N¹-D-Glucosido-pyridinium-bromids. 19 g 3-Carbonsäureamid des N-Tetraacetyl-D-glucosidopyridiniumbromids vom Smp. 198°

wurden in 100 cm³ einer 3-proz. wässrigen Bromwasserstoffsäure-Lösung gelöst und 18 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Dann wurde die Lösung im Vakuum bei einer Badtemperatur von 30° bis zum sirupösen Rückstand eingedampft. Diesen haben wir mehrmals mit Isopropanol und Äther zerrieben, wobei die zähe Masse langsam fest wurde, jedoch stark hygroskopisch blieb.

Aus einer Mischung von Äthanol-Isopropanol oder Acetonitril-Isopropanol konnte das N-Glucosido-nicotinsäureamidbromid in feinen, nadelförmigen Kristallen erhalten werden, die sich bei 151–152° zersetzen. Das reine Produkt ist nicht mehr hygroskopisch. Ausbeute 10 g.

C ₁₂ H ₁₇ O ₆ N ₂ Br (365,16)	Ber. C 39,46 Gef. „ 39,51	H 4,68 „ 4,79	N 7,67 „ 7,89	Br 21,91% „ 22,15%
[α] _D ²⁰ = + 28,64° in Wasser (c = 1,01).				

Zusammenfassung.

Aus Tetracetyl-D-ribose vom Smp. 110° wurde Acetobrom-D-ribose hergestellt und letztere mit Nicotinsäureamid zum kristallisierten 3-Carbonsäureamid-N¹-D-triacetyl-ribosido-pyridiniumbromid umgesetzt. Die Verseifung dieser Verbindung mit Bromwasserstoffsäure führte zum kristallisierten 3-Carbonsäureamid-N¹-D-ribopyranosido-pyridiniumbromid (III); als Nebenprodukt wurde ein Monoacetat dieser Verbindung erhalten. Das 3-Carbonsäureamid-N¹-D-ribopyranosido-pyridiniumbromid liess sich mittels Metaphosphorsäure in einen Triphosphorsäureester überführen, aus dem durch partielle Verseifung ein Monophosphorsäureester erhalten wurde.

Aus dem Tetraacetat des 3-Carbonsäureamid-N¹-D-glucosido-pyridiniumbromids liess sich durch Verseifung mittels Bromwasserstoffsäure die acetylfreie Verbindung I darstellen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

220. Carotinoidsynthese XIV¹⁾. Synthese des γ-Carotins

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

(7. X. 53.)

Wir haben den Versuch gemacht, aus den beiden Acetylenverbindungen I und II und dem Octen-(4)-dion-(2,7) γ-Carotin herzustellen, jenen Carotinoid-Kohlenwasserstoff, der im Pflanzenreich zwar ziemlich verbreitet vorkommt, aber stets nur in sehr geringen Mengen auftritt.

Durch gleichzeitige Kondensation der Dimagnesiumsalze der Acetylen-alkohole I und II mit Octen-(4)-dion-(2,7) entstand ein Gemisch der Tetraole III, IV und V. In diesem wurden die Acetylen-

¹⁾ Abhandlg. XIII vgl. Helv. **36**, 1378 (1953).