

hydrolysierten. Mit Wasserdampf wurde der entstandene Aldehyd übergetrieben und aus dem Destillat mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde wie üblich aufgearbeitet. Das gelbe zurückbleibende Öl hat man im Kugelrohr destilliert, wobei es bei 95–100° Luftbadtemperatur und 14 mm Druck überging. Ausbeute: 1,570 g.

Thiosemicarbazone des nach Smith & Nichols¹⁾ dargestellten 2,3,6-Trimethylbenzaldehyds. Smp. 200–201°. Misch-Smp. mit dem in dieser Arbeit erhaltenen Thiosemicarbazone 200–201°. Absorptionsspektrum s. Fig. 3.

Zusammenfassung.

Ausgehend vom α -Cyclogeraniumsäure-äthylester (I) wurde über den 4-Acetoxy- β -cyclogeraniumsäure-äthylester (II), den 4-Oxy- β -cyclogeraniumsäureester (III), den Safransäure-äthylester (V) und das Safranol das Safranal nach einer neuen Synthese hergestellt. Gleichzeitig bildete sich als Dehydrierungsprodukt 2,3,6-Trimethylbenzaldehyd.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

224. Carotinoidsynthesen XVIII. Synthese des 1,18-Di- β -naphtyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-nonaens

von E. Linner, C. H. Eugster und P. Karrer.

(12. X. 55.)

Um feststellen zu können, welchen Einfluss der Ersatz zweier Phenylreste durch β -Naphtylreste in Polyenen ausübt, haben wir das 1,18-Di- β -naphtyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-nonaen (V) hergestellt. Der Weg war der für solche Synthesen übliche. Aus Naphtalaceton (I) hat man mittels Propargylmagnesiumbromid das 1- β -Naphtyl-3-methyl-hexen-(1)-in-(5)-ol-(3) (II) dargestellt und dieses als Di-magnesiumverbindung mit Octen-(4)-dion-(2,7) kondensiert. In dem entstandenen 1,18-Di- β -naphtyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-trien-(1,9,17)-diin-(5,13)-tetraol-(3,7,12,16) (III) wurden die Dreifachbindungen katalytisch zu Kohlenstoffdoppelbindungen reduziert, und aus dem so gebildeten, rohen 1,18-Di- β -naphtyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-pentaen-(1,5,9,13,17)-tetraol-(3,7,12,16) (IV) wurde mittels Toluolsulfonsäure Wasser abgespalten. So erhielt man eine kleine Menge 1,18-Di- β -naphtyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-nonaen (V), und zwar die ganz-trans-Form und eine eis-Form.

Die ganz-trans-Form ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ausserordentlich schwer löslich, so dass es mühsam ist, auch nur einige Milligramme umzukristallisieren. Erhitzt man sie längere Zeit in höher siedenden Lösungsmitteln wie Tetrachloräthan, so findet

¹⁾ L. I. Smith & J. Nichols, J. org. Chem. 6, 489 (1941).

eine beträchtliche Umlagerung in cis-Verbindungen statt. Die erhaltene cis-Form löst sich besser, aber auch nicht leicht, in Benzol, CS_2 und Cyclohexan. Die Smp. wurden bei 252° (trans) bzw. 225° (cis) beobachtet.

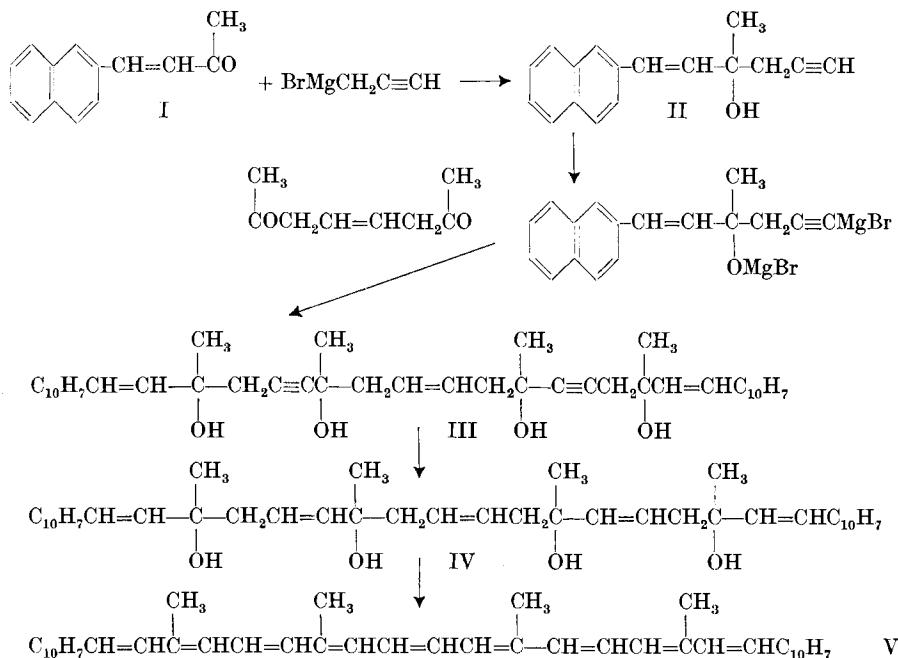
Das Absorptionsspektrum des trans-1,18-Di- β -naphthyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-nonaens ist nur wenig längerwellig als dasjenige des trans-1,18-Diphenyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-nonaens¹⁾ (Gitterspektroskop).

Naphtalinderivat: Absorptionsmaximum in CS_2 : 551; 515; 487 m μ

Benzolderivat: Absorptionsmaximum in CS_2 : 541; 502; 472 m μ .

Der Ersatz der beiden Phenyl- durch Naphtylreste hat demnach nur einen bescheidenen bathochromen Effekt.

Die cis-Form des 1,18-Di- β -naphthyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-nonaens liess sich durch gleichzeitige Einwirkung von Jod und Licht teilweise in die ganz-trans-Form umlagern. Die Umwandlung geht aber langsam vor sich.



Das Absorptionsspektrum des cis-1,18-Di- β -naphthyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-nonaens ist nur ca. 4 m μ kürzerwellig als jenes der trans-Form. So lassen die Schwefelkohlenstofflösungen der beiden Substanzen im Gitterspektrographen folgende Absorptionsmaxima erkennen:

trans-Form: 551; 515; 486 m μ ; cis-Form: 547; 511; 481 m μ .

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

Das quantitativ gemessene Absorptionsspektrum der eis-Form zeigt einen sehr starken „cis-peak“ (vgl. Fig. 2 und 3). Es besteht daher eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass unsere eis-Form an der fünften, mittelständigen Kohlenstoffdoppelbindung cis-Konfiguration besitzt.

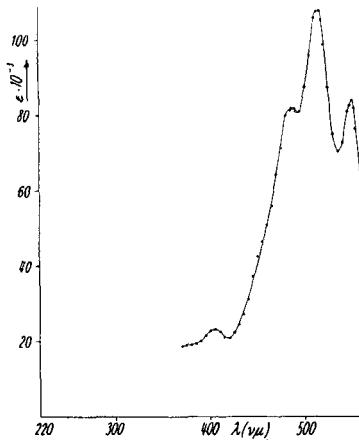


Fig. 1.
trans-„ β -Naphthylcarotin“ in CS_2 .

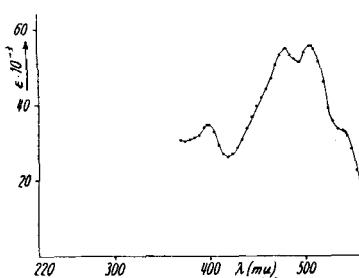


Fig. 2.
cis-„ β -Naphthylcarotin“ in CS_2 .

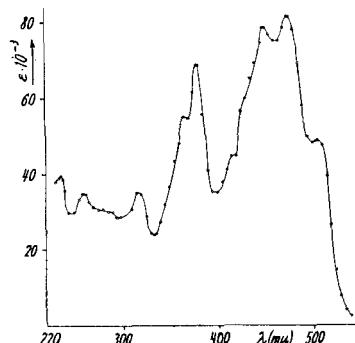


Fig. 3.
cis-„ β -Naphthylcarotin“ in Cyclohexan.

Dem Schweiz. Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die teilweise Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil.

1- β -Naphyl-3-methyl-hexen-(1)-in-(5)-ol-(3) (II). In einem Dreihalsrundkolben wurden 19,5 g Naphtalaceton¹) in 300 ml Äther, dem 50 ml Benzol zugefügt worden waren, aufgelöst. Zu dieser Lösung hat man 180 ml einer Propargyl-magnesiumbromidlösung in Äther im Verlaufe einer Std. zugetropft, die pro eingesetztes Mol Keton etwas mehr als ein Mol der organischen Magnesiumverbindung enthielt. Anfänglich

¹⁾ Ch. Stanley Gibson, K. V. Hariharan, K. N. Menon & J. L. Simonsen, J. chem. Soc. 1926, 2257.

bildete sich ein gelblicher Niederschlag, der sich aber wieder auflöste; gegen Ende des Umsatzes hatte sich ein gelbliches Öl an den Gefäßwandungen abgesetzt. Nach einstündigem Kochen unter Rückflusskühlung wurde das Reaktionsgemisch mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die abgetrennte Äther-Benzol-Schicht mit verdünnter Schwefelsäure, hierauf mit Natriumhydrogencarbonat und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Zur Abtrennung nicht umgesetzter Ketonreste haben wir eine Trennung mit *Girard*-Reagens P ausgeführt. Der Nichtketonanteil, in dem der Acetylalkohol II vorlag, wurde wie üblich isoliert und das dickflüssige Öl im Hochvakuum destilliert. Die Hauptfraktion ging im Kugelrohr bei 140° Luftbadtemperatur und 0,05 mm Hg über. Ausbeute 16,47 g (60,9% d. Th.). Das hellgelbe Öl kristallisierte beim Stehen in der Ampulle allmählich. Die erstarrte Substanz schmolz bei 58°.



1,18-Di- β -naphyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-trien-(1,9,17)-diol-(5,13)-tetraol-(3,7,12,16) (III). 10,5 g 1- β -Naphyl-3-methyl-hexen-(1)-in-(5)-ol-(3) wurden in 50 ml Äther in einem Dreihalsrundkolben gelöst. Die Apparatur bestand aus Kolben, Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter, der Kühler war mit einer Vorrichtung zur Gasmessung verbunden. Nun liess man langsam 57 ml einer Lösung von Äthylmagnesiumbromid in Äther, die 48,5 mg Magnesium pro ml enthielt, zutropfen. Es erfolgte rasche Gasentwicklung und Bildung einer milchigen Trübung, die sich allmählich in einen gelben Niederschlag verwandelte. Nach Zugabe von $\frac{2}{3}$ der *Grignard*-Verbindung setzte die Äthanentwicklung aus; es wurden hierauf weitere 50 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ -Lösung zugefügt und die Reaktion bei Siedetemperatur des Äthers zu Ende geführt (entwickeltes Äthan: 2,16 l, ber. 2,3 l).

Unter Rückflusskochen wurde nummehr im Laufe einer Std. eine Lösung von 2,2 g Octen-(4)-dion-(2,7) in 50 ml Äther hinzugeropft und das Reaktionsgemisch 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Hierauf haben wir die metallorganische Verbindung in der Kälte vorsichtig mit sehr verdünnter Schwefelsäure versetzt, die Ätherschicht mit Wasser und Natriumhydrogencarbonat gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel verdampft. Der Rückstand bestand aus 12,5 g eines rötlichen Öls, welches in 50 ml Benzol aufgenommen und an 250 g Aluminiumoxyd (*Brockmann*, Aktivität II) chromatographiert wurde. Die Säule wurde mit folgenden Lösungsmitteln durchgewaschen (in Klammern die darin enthaltene Substanz: 1. 350 ml Benzol (6,5 g); 2. 300 ml Äther (0,2 g); 3. 500 ml Äther/Methanol 4:1 (5,0 g); 4. 100 ml Methanol (0,2 g).

Das gewünschte Tetraol III fand sich in Fraktion 3. Es wurde in Essigester aufgenommen und an einer kleinen Noritsäule weiter gereinigt. Ausbeute 4,77 g.

Partielle Hydrierung des Tetraols III. Das Tetraol III wurde zwecks Zerstörung allfälliger Katalysatorgifte in Methanolösung mit Platin/Norit über Nacht stehenlassen. Hierauf haben wir die Lösung vom Norit abgetrennt und das Filtrat, welches 2,631 g des Tetraols III enthielt, mit reinem Methanol auf 200 ml verdünnt. Zur Reduktion verwendete man zunächst 200 mg bleivergifteten 5-proz. Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator (*Lindlar*), aber erst nach Zufügen von 200 mg 5-proz. unvergiftetem Palladium-Bariumsulfat-Katalysator setzte eine gleichmässige Aufnahme von Wasserstoff ein, die in 3 Std. beendet war. Absorption 235 ml H_2 (19° und 728 mm), berechnet 220 ml. Das isolierte Hydrierungsprodukt, welches das Tetraol IV enthielt, war fest und pulverisierbar.

1,18-Di- β -naphyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-nonaen (V). 1,0 g des Tetraols IV wurde in 130 ml Benzol gelöst und zu der zum Sieden erhitzten Flüssigkeit eine Lösung von 400 mg p-Toluolsulfonsäure in 15 ml Benzol hinzugefügt. Die Lösung wurde 50 Sek. im Sieden erhalten, hierauf so rasch wie möglich abgekühlt, mit Natriumhydrogencarbonatlösung durchgeschüttelt, mit dem gleichen Volumen Petroläther verdünnt und die Petroläther-Benzol-Schicht abgetrennt. Nach dem Verdampfen der Lösungsmittel im Vakuum hat man den Rückstand in Petroläther aufgenommen und mit 50 ml 90-proz. Methanol geschüttelt, welches die hypophasischen Anteile extrahierte. Die Petrolätherlösung, in welcher bereits eine geringe Menge eines fein verteilten Niederschlags

suspendiert war, wurde eingedampft, der Rückstand in 20 ml Benzol aufgenommen und der darin ungelöste Anteil abfiltriert.

Dieser Niederschlag bestand aus dem rohen trans-1,18-Dinaphyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-nonaen. Dieses ist in den meisten Lösungsmitteln außerordentlich schwer löslich und konnte nur durch längeres Kochen in Dichloräthan oder Tetrachloräthan oder Schwefelkohlenstoff in geringem Masse gelöst werden. Durch starkes Konzentrieren dieser Lösungen gelang es dann, den Farbstoff in kleinen Mengen wieder zur Kristallisation zu bringen.



Das trans-Dinaphyl-tetramethyl-octadeca-nonaen schmilzt unter Zersetzung bei ca. 252° (korrig.). Zur Bestimmung des Absorptionspektrums hat man 0,29 mg mit 100 ml Schwefelkohlenstoff einige Zeit gekocht, wobei der grösste Teil der Verbindung in Lösung ging. Das im Beckman-Spektrophotometer gemessene Absorptionspektrum wies folgende Absorptionsmaxima auf: 550 mμ ($\epsilon = 84100$); 515 mμ ($\epsilon = 107000$); 487 mμ ($\epsilon = 81900$).

Die ϵ -Werte sind nur Näherungswerte und wahrscheinlich zu tief, da noch Spuren von Farbstoff ungelöst geblieben waren.

In der oben erwähnten Benzollösung, aus welcher das trans-1,18-Dinaphyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-nonaen abgetrennt worden war, befand sich eine isomere cis-Form des Pigmentes, welche etwas kürzerwellig absorbierte. Zur Isolierung der Substanz haben wir die Benzolauszüge an einer Säule von Zinkcarbonat chromatographiert und das Chromatogramm mit Benzol entwickelt. Die Säule wies 3 Zonen auf: eine obere gelbbraune, eine mittlere gelbe und eine untere gelborange. Die cis-Form des Pigmentes fand sich in der untersten Absorptionsschicht. Diese wurde nach dem Zerschneiden der Kolonne mit einer heißen Mischung von Benzol-Methanol eluiert; der Rückstand des eingedampften Eluats wurde in Benzol aufgenommen und durch Versetzen mit Petroläther das Pigment zur Kristallisation gebracht. Es schied sich in Form von Nadeln, die zu sternförmigen Büscheln vereinigt waren, aus und wurde aus Schwefelkohlenstoff/Methanol umkristallisiert. Smp. 225–227° (korrig.).



Absorptionspektren haben wir in Hexan, Cyclohexan und Benzol im Beckman-Apparat aufgenommen. In Hexan, $c = 1,608 \cdot 10^{-5}$ m., Absorptionsmaxima: 470–471 mμ ($\epsilon = 75900$), 445–450 mμ ($\epsilon = 69700$), 377 mμ ($\epsilon = 69500$), 363–364 mμ ($\epsilon = 50800$); in Cyclohexan, $c = 1,496 \cdot 10^{-5}$ m., Absorptionsmaxima 498–504 mμ ($\epsilon = 48700$), 474–476 mμ ($\epsilon = 81400$), 449–450 mμ ($\epsilon = 78700$), 378–380 mμ ($\epsilon = 68700$); in Benzol $c = 1,748 \cdot 10^{-5}$ m., Absorptionsmaxima 520 mμ ($\epsilon = 41200$), 483–486 mμ ($\epsilon = 69500$), 462 mμ ($\epsilon = 69000$), 385 mμ ($\epsilon = 54600$).

Zur Umlagerung der cis- in die trans-Verbindung haben wir 11,0 mg der erstenen Substanz in 50 ml Benzol durch Erwärmung gelöst und mit 0,4 mg Jod versetzt. Nach mehrtagigem Stehen der Lösung, die zeitweise belichtet und erwärmt wurde, hatte sich ein äußerst feiner roter Niederschlag ausgeschieden, welcher durch häufiges Auswaschen mit Benzol von der cis-Verbindung und Spuren von Jod befreit worden ist. Dieses Kristallpulver, dessen Menge ca. 2 mg betrug, bestand aus der trans-Form des Farbstoffes; es besass den Smp. 252° (korrig.) und die für die trans-Verbindung angegebenen Absorptionsbanden.

Aus dem Ansatz wurden insgesamt 120 mg trans- und 49 mg cis-1,18-Di- β -naphtyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-nonaen erhalten.

Zusammenfassung.

Die Synthese des trans-1,18-Di- β -naphtyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-nonaens (V) sowie eine cis-Form dieser Verbindung werden beschrieben. Besonders die trans-Form zeichnet sich durch ungewöhnlich grosse Schwerlöslichkeit aus. Die cis-Verbindung ist nach

ihrem Absorptionsspektrum eine „ungehinderte“ cis-Form; ihr starker cis-peak macht es wahrscheinlich, dass cis-Konfiguration an der mittelständigen Doppelbindung vorliegt.

Die trans-Form absorbiert in CS₂ ca. 10 m μ längerwellig als das entsprechende 1,18-Diphenyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadecanonaen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

225. Untersuchungen in der Benztrropylium-Reihe.

I. Das 2',3',4'-Tetramethoxy-benztrropylium-Kation

von W. H. Schaeppi¹⁾, R. W. Schmid, E. Heilbronner und A. Eschenmoser.

(13. X. 55.)

Im Cycloheptatrienylium-(= Tropylium)-Kation,



dem Stammkörper der Troponverbindungen, liegt ein nichtalternierendes, aromatisches System vor. Dieser Klasse von Aromaten kommt vom theoretischen Standpunkt aus ein besonderes Interesse zu, da in ihnen, bedingt durch das Fehlen gewisser kombinatorischer Symmetrien in den beschreibenden MO's, gegenüber den benzenoiden Aromaten ein allgemeinerer Fall eines π -Elektronensystems vorliegt.

Die Aromatizität des Tropylium-Kations war bereits 1938 von E. Hückel²⁾ auf Grund MO-theoretischer Überlegungen postuliert worden; diese Voraussage hat in den letzten Jahren, vorab in den Ergebnissen der Chemie der Tropolon- und Troponverbindungen³⁾ und schliesslich in der Synthese des Tropylium-Kations selbst⁴⁾, ihre experimentelle Bestätigung gefunden.

Ausgedehnte Untersuchungen über die Eigenschaften von Tropylium-Verbindungen erfolgten bisher zum überwiegenden Teil an Abkömmlingen des monocyclischen Grundsystems. Vom Standpunkt der Theorie aus ist nun auch das Studium der polycyclischen Vertreter von Interesse, da daraus zusätzliche Beiträge zur Kenntnis des

¹⁾ Vgl. W. H. Schaeppi, Diss. ETH., Zürich 1955.

²⁾ E. Hückel, Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen, Berlin 1938, S. 71—85.

³⁾ Vgl. die zusammenfassende Darstellung von P. L. Pauson, „Tropones and Tropolones“ in Chem. Rev. **55**, 9 (1955).

⁴⁾ W. v. E. Doering & L. H. Knox, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3203 (1954); H. G. Dauben & D. L. Pearson, Abstr. of Papers, Amer. chem. Soc. Meeting **1954**, 18 O; M. J. S. Dewar & R. Pettit, Chemistry & Ind. **1955**, 199.