

29. Synthesen in der Carotinoid-Reihe.

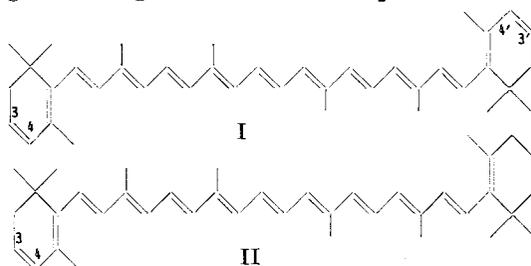
3. Mitteilung¹⁾2).

Die Synthese von 3,4;3',4'-Bisdehydro- β -carotin und 3,4-Monodehydro- β -carotin

von O. Isler, H. Lindlar, M. Montavon, R. Rüegg und P. Zeller.

(14. XII. 55.)

3,4;3',4'-Bisdehydro- β -carotin (I) steht zu β -Carotin im gleichen Verhältnis wie Vitamin A₂ zu Vitamin A, während 3,4-Monodehydro- β -carotin (II) gleichzeitig ein Provitamin A₂ und ein Provitamin A ist.



Die Synthese der Carotinoide I und II erfolgte in Analogie zum β -Carotinverfahren³⁾⁴⁾ nach dem Bauprinzip $C_{19} + C_2 + C_{19} = C_{40}$. Wir benützten dazu als neuen C_{19} -Baustein den Dehydro- β - C_{19} -aldehyd²⁾, der wie das Vitamin A₂ zwei Ringdoppelbindungen besitzt. Das Ziel unserer Arbeit war der Vergleich der Carotinoidpigmente I und II mit β -Carotin, wobei uns vor allem ihre Wachstumswirkung an der Vitamin-A-Mangelratte und der Farbton ihrer Öllösungen interessierte.

H. H. Inhoffen & G. Raspé⁵⁾ haben 1955 die Totalsynthese von 3,4;3',4'-Bisdehydro- β -carotin aus Dehydro-retro- C_{19} -aldehyd beschrieben. L. Zechmeister & F. J. Petracek⁶⁾ berichteten im gleichen Jahre, dass ein von ihnen erhaltenes Dehydrierungsprodukt des β -Carotins mit dem Syntheseprodukt von H. H. Inhoffen & G. Raspé übereinstimmt. Auch unser Produkt ist nach Smp. und Mischprobe mit H. H. Inhoffen's 3,4;3',4'-Bisdehydro- β -carotin identisch. Unser 3,4-Monodehydro- β -carotin scheint mit keinem der von L. Zechmeister et al.⁶⁾⁷⁾ beschriebenen Dehydrierungsprodukte von β -Carotin übereinzustimmen.

¹⁾ Teil eines Übersichtsreferates, das im Juli 1955 am XIV. Int. Kongress für reine und angewandte Chemie in Zürich gehalten wurde.

²⁾ 2. Mitteilung dieser Reihe, Helv. **39**, 259 (1956).

³⁾ Vgl. 1. Mitteilung dieser Reihe, Helv. **39**, 249 (1956).

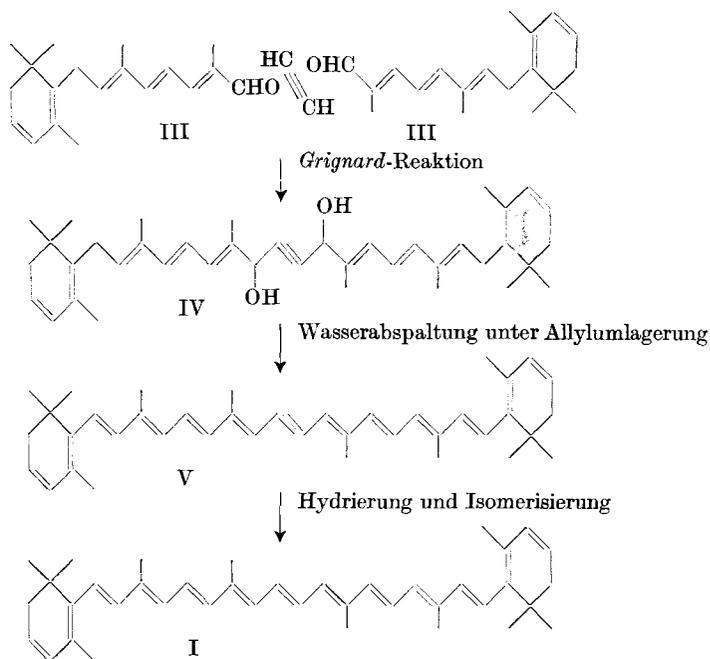
⁴⁾ Schweiz. Patent-Anmeldungen Nr. 14142 und 14143 vom 24. 12. 1954.

⁵⁾ H. H. Inhoffen & G. Raspé, Liebigs Ann. Chem. **594**, 165 (1955).

⁶⁾ L. Zechmeister & F. J. Petracek, J. Amer. chem. Soc. **77**, 2567 (1955).

⁷⁾ L. Zechmeister & L. Wallcave, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4493 (1953); G. Karmakar & L. Zechmeister, *ibid.* **77**, 55 (1955).

Unsere Synthese des symmetrischen 3,4;3',4'-Bisdehydro- β -carotins (I) beginnt mit der beidseitigen Verknüpfung von Acetylen mit Dehydro- β -C₁₉-aldehyd III und verläuft völlig analog zu unserem β -Carotinverfahren.



Der Dehydro- β -C₁₉-aldehyd III wurde mit Acetylendimagnesiumbromid zum Bisdehydro- β -C₄₀-diol IV kondensiert, welches als beinahe farbloses, feinkristallines Pulver mit UV.-Absorptionsmaxima bei 285 und 294 m μ ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 1410 und 1330)⁸⁾ erhalten wurde. Durch Behandlung mit Pyridin und Phosphoroxychlorid in Toluol wurden nun aus dem Bisdehydro- β -C₄₀-diol IV unter Allylumlagerung 2 Mol Wasser abgespalten. Das entstandene 3,4;3',4';15,15'-Trisdehydro- β -carotin (V) wurde aus Methylenechlorid-Methanol umkristallisiert. Es bildet violette Kristalle, Smp. 165–167^o, mit Absorptionsmaximum bei 449 m μ ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 2080). Bei der Hydrierung mit *Lindlar*-Katalysator⁹⁾ in Toluol wurde daraus das 3,4;3',4'-Bisdehydro-15,15'-cis- β -carotin erhalten. Dieses Produkt kristallisiert aus Methylenechlorid-Methanol in violetten Kristallen, Smp. 130^o (dann wieder Erstarren und erneutes Schmelzen bei 186^o), mit Absorptionsmaxima bei 366 und 467 m μ ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 1050 und 1640). Durch mehrstündiges Kochen der cis-

⁸⁾ Alle Absorptionsspektren wurden in Petrolätherlösung mit einem *Beckman*-Spektrophotometer DU aufgenommen. Bei schwerer löslichen Verbindungen wurde in möglichst wenig Methylenechlorid gelöst und mit Petroläther verdünnt.

⁹⁾ *H. Lindlar*, *Helv.* **35**, 446 (1952).

Verbindung in wenig Petroläther (Siedebereich 80–100°) wurde das 3,4;3',4'-Bisdehydro- β -carotin (I) gebildet, welches nach Umkristallisieren aus Methylenchlorid-Methanol in dunkelvioletten Blättchen, Smp. 190–191°, mit Absorptionsmaximum bei 471 $m\mu$ ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 2400) kristallisiert. Die von Dr. H. Waldmann photographierten Kristalle sind in der Farbtafel auf Seite 252/253 abgebildet.

In Fig. 1 sind die Absorptionsspektren von 3,4;3',4'-Bisdehydro- β -carotin (I), der entsprechenden 15,15'-cis-Verbindung und von 3,4;3',4';15,15'-Trisdehydro- β -carotin (V) abgebildet. Die Spektren zeigen analoge Unterschiede wie die entsprechenden Spektren der Verbindungen der β -Carotinreihe.

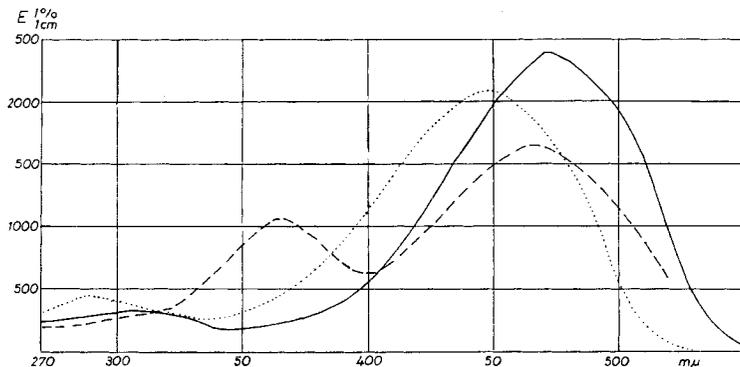
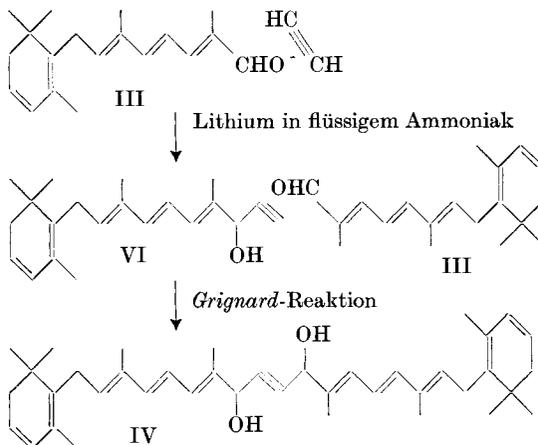


Fig. 1.

Absorptionsspektren (in Petroläther).

- 3,4;3',4'-Bisdehydro- β -carotin (I)
- - - 3,4;3',4'-Bisdehydro-15,15'-cis- β -carotin
- 3,4;3',4';15,15'-Trisdehydro- β -carotin (V)

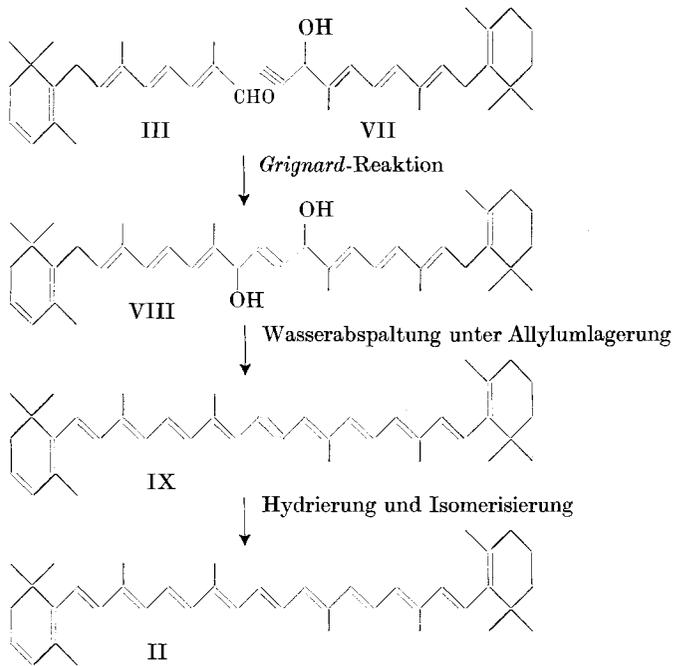
Das Bisdehydro- β -C₄₀-diol IV kann aus Dehydro- β -C₁₉-aldehyd III vorteilhaft auch in einem Zweistufenverfahren erhalten werden:



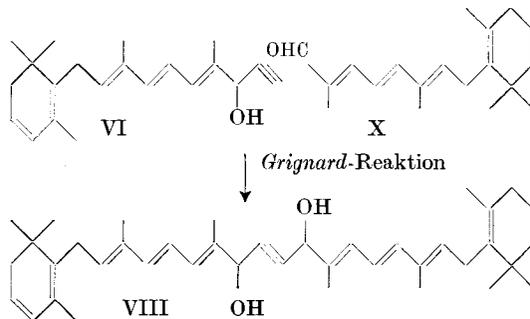
Durch Kondensation des Dehydro- β -C₁₉-aldehyds III mit Lithium-acetylid in flüssigem Ammoniak entstand das Dehydro- β -C₂₁-acetylen-carbinol VI, das ohne Reinigung durch *Grignard*-Reaktion mit Dehydro- β -C₁₉-aldehyd III zum Bisdehydro- β -C₄₀-diol IV kondensiert wurde.

Die Synthese des unsymmetrischen 3,4-Monodehydro- β -carotins (II) beginnt wie das oben beschriebene Zweistufenverfahren mit der Anlagerung von Acetylen an β -C₁₉-Aldehyd³⁾ X bzw. an Dehydro- β -C₁₉-aldehyd III. Anschliessend wird das aus X entstandene β -C₂₁-Acetylen-carbinol VII³⁾ durch *Grignard*-Reaktion mit dem Dehydro- β -C₁₉-aldehyd III kondensiert (nach Schema a), während das aus III gewonnene Dehydro- β -C₂₁-acetylen-carbinol VI mit β -C₁₉-Aldehyd X umgesetzt wird (nach Schema b).

Schema a)



Schema b)



Es entstand in beiden Fällen das Monodehydro- β -C₄₀-diol VIII, das ein UV.-Absorptionsmaximum bei 282,5 m μ ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 1300) aufweist.

Durch Behandlung mit konz. Bromwasserstoffsäure in Methylenchlorid bei tiefer Temperatur entstand aus dem Monodehydro- β -C₄₀-diol VIII unter Allylumlagerung und Wasserabspaltung das 3,4;15,15'-Bisdehydro- β -carotin (IX). Es kristallisiert aus Methylenchlorid-Methanol in violettrotten Kristallen; Smp. 158–160°, mit Absorptionsmaximum bei 439 m μ ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 1900). Katalytische Hydrierung mit *Lindlar*-Katalysator in Toluol ergab das 3,4-Monodehydro-15,15'-cis- β -carotin, das aus Methylenchlorid-Methanol in der Kälte kristallisiert wurde. Es bildet dunkelviolette Kristalle, Smp. 137°, mit Absorptionsmaxima bei 352 und 457 m μ ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 950 und 1585). Durch Erwärmen in Petroläther (Siedebereich 80–100°) unter Stickstoff wurde die „all-trans“-Form des 3,4-Monodehydro- β -carotins (II) hergestellt. Umkristallisieren aus Methylenchlorid-Methanol lieferte violette Kristalle, Smp. 186°, mit einem Absorptionsmaximum bei 461 m μ ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 2330).

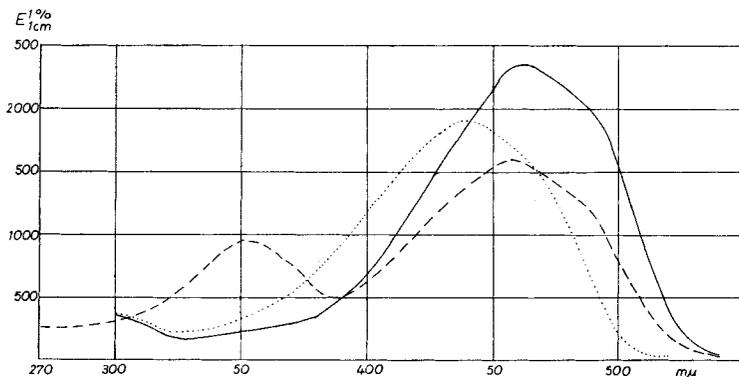


Fig. 2.

Absorptionsspektren (in Petroläther).

- 3,4-Monodehydro- β -carotin (II)
- - - 3,4-Monodehydro-15,15'-cis- β -carotin
- 3,4;15,15'-Bisdehydro- β -carotin (IX)

Die Absorptionsspektren von 3,4-Monodehydro- β -carotin (II), 3,4-Monodehydro-15,15'-cis- und 3,4;15,15'-Bisdehydro- β -carotin (IX) sind in Fig. 2 abgebildet. Die Kurven verlaufen weitgehend gleich wie die in Fig. 1 dargestellten Kurven, wobei im Durchschnitt eine Verschiebung um ca. 10 m μ nach kürzeren Wellenlängen festzustellen ist. Fig. 3 zeigt die IR.-Absorptionsspektren von 3,4;3',4'-Bisdehydro- β -carotin (I) und 3,4-Monodehydro- β -carotin (II).

Fig. 4 zeigt die Absorptionskurven von β -Carotin, 3,4-Monodehydro- β -carotin (II) und 3,4;3',4'-Bisdehydro- β -carotin (I). Während β -Carotin in Petroläther zwei Absorptionsmaxima bei 452 und 480 m μ besitzt, haben 3,4-Mono- und 3,4;3',4'-Bisdehydro- β -carotin lediglich

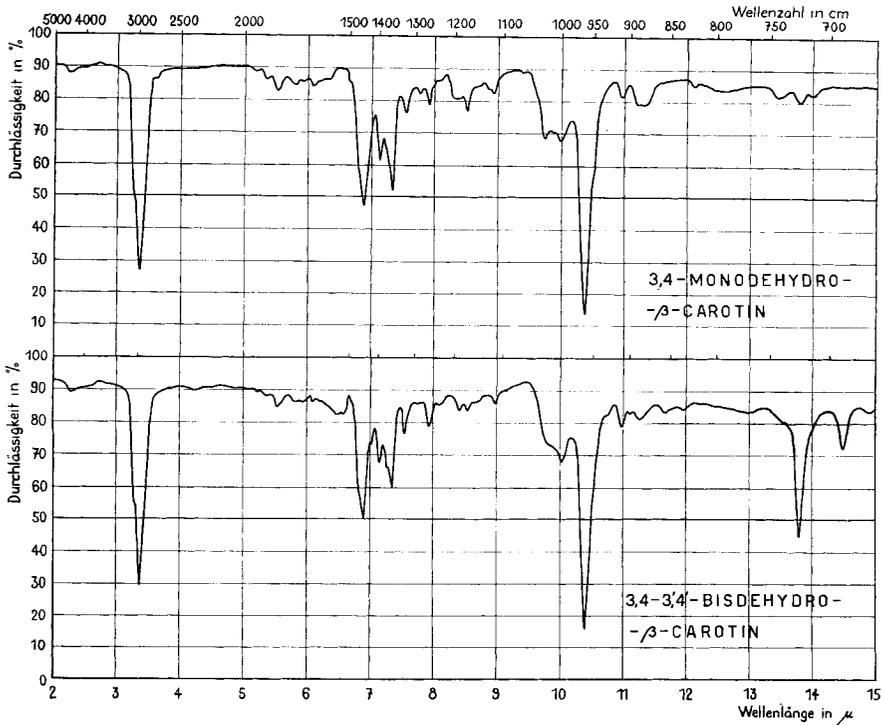


Fig. 3.

IR.-Absorptionsspektren, mit einer 1-mm-Zelle in Tetrachlorkohlenstoff von 2 μ bis 12 μ (ca. 1-proz. Lösungen) und in Cyclohexan von 12 μ bis 15 μ (ca. 0,5-proz. Lösungen) aufgenommen.

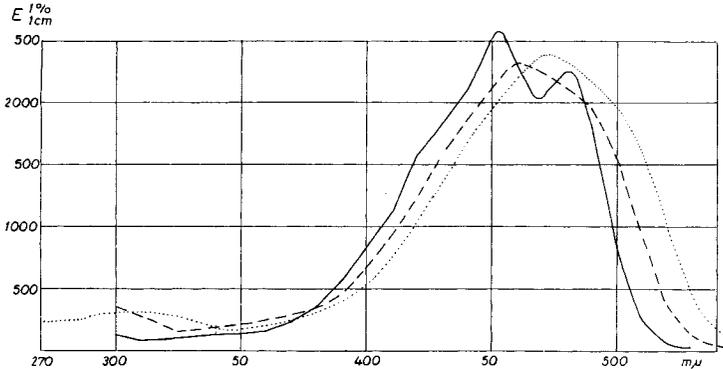


Fig. 4.

Absorptionsspektren (in Petroläther).

- β -Carotin
- 3,4;3',4'-Bisdehydro- β -carotin (I)
- 3,4-Monodehydro- β -carotin (II)

ein breites Maximum bei 461 $m\mu$ bzw. bei 471 $m\mu$. Es ist auffällig, dass das Absorptionsminimum des β -Carotins, das bei 468 $m\mu$ liegt, schon durch die Einführung einer zusätzlichen Ringdoppelbindung verschwindet.

3,4-Monodehydro- β -carotin und 3,4;3',4'-Bisdehydro- β -carotin lösen sich in Öl mit rötlicher Farbe, wobei 3,4;3',4'-Bisdehydro- β -carotin eine ausgeprägtere Rotnuance erzeugt als 3,4-Monodehydro- β -carotin.

Die biologische Auswertung, die von Frau Dr. H. Pfaltz in den medizinischen Laboratorien von F. Hoffmann-La Roche & Co. AG. durchgeführt wurde, ergab für 3,4;3',4'-Bisdehydro- β -carotin 38% und für 3,4-Monodehydro- β -carotin 75% der Wachstumswirkung von β -Carotin.

Tabelle.

Auswertung im Wachstumstest an der Vitamin-A-Mangelratte (je 15 Tiere) im Vergleich zu β -Carotin durch H. Pfaltz.

Substanz	Tägliche Dosis in γ	Durchschnittliche Gewichtszunahme in 4 Wochen in g
3,4;3',4'-Bisdehydro- β -carotin .	2,7	58
	4,5	68
β -Carotin	0,9	58
	1,5	64
3,4-Monodehydro- β -carotin . .	1,2	56,2
	2,0	67,2
β -Carotin	0,9	56,0
	1,5	68,9

Experimenteller Teil⁹⁾10).

Dehydro- β -C₂₁-acetylenearbinol VI. In eine Lösung von 1,6 g Lithium in 500 cm³ flüssigem Ammoniak wird Acetylen bis zur Entfärbung der Lösung eingeleitet. Sodann tropft man 55 g 8-[2',6',6'-Trimethyl-cyclohexadien-(1',3')-yl]-2,6-dimethyl-octatrien-(2,4,6)-al-(1) (Dehydro- β -C₁₉-aldehyd III²⁾) in 150 cm³ absolutem Äther zu und rührt die Mischung 20 Std. bei der Siedetemperatur des Ammoniaks. Nach dem Abdampfen des Ammoniaks gibt man zum Rückstand verdünnte Schwefelsäure und Eis und extrahiert das Produkt mit Äther. Die Ätherlösung wird mit Wasser und verdünnter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abdampfen des Äthers erhält man 51 g 10-[2',6',6'-Trimethyl-cyclohexadien-(1',3')-yl]-4,8-dimethyl-3-hydroxy-decatrien-(4,6,8)-in-(1) (VI) als zähes, gelbes Harz; UV.-Absorptionsmaximum 284 $m\mu$ ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 1580).

Bisdehydro- β -C₄₀-diol IV. a) Zu einer Lösung von Äthylmagnesiumbromid, hergestellt aus 9,35 g Magnesium, 51 g Äthylbromid und 120 cm³ absolutem Äther, tropft man bei 0° eine Lösung von 51 g 10-[2',6',6'-Trimethyl-cyclohexadien-(1',3')-yl]-4,8-dimethyl-3-hydroxy-decatrien-(4,6,8)-in-(1) (Dehydro- β -C₂₁-acetylenearbinol VI) in 170 cm³ absolutem Äther. Die Mischung wird unter Rühren 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Sodann tropft man 47 g 8-[2',6',6'-Trimethyl-cyclohexadien-(1',3')-yl]-2,6-dimethyl-octatrien-(2,4,6)-al-(1) (Dehydro- β -C₁₉-aldehyd III²⁾) in 250 cm³ absolutem Äther bei 20° zu.

¹⁰⁾ Alle Smp. sind unkorrigiert und in evakuierter Kapillare bestimmt.

kocht die Mischung 3 Std. unter Rückfluss, giesst auf Eis und säuert mit verdünnter Salzsäure an. Die Ätherlösung wird mit Wasser und verdünnter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und abgedampft. Das gelbliche, harzige 1,18-Bis-[2',6',6'-trimethyl-cyclohexadien-(1',3')-yl]-3,7,12,16-tetramethyl-8,11-dihydroxy-octadecaheptaen-(2,4,6,12,14,16)-in-(9) weist im UV.-Absorptionsspektrum zwei Maxima bei 285 und 294 m μ ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 1410 und 1330) auf. Durch mehrstündiges Schütteln mit 2 l Petroläther (Siedebereich 30–60°) kann ein Teil des Produktes als feinkristallines, farbloses Pulver erhalten werden.

b) Zu einer Suspension von Acetylendimagnesiumbromid in Äther, hergestellt durch 12-stündiges Einleiten von Acetylen in eine Lösung von Äthylmagnesiumbromid aus 4 g Magnesium, 20 g Äthylbromid und 200 cm³ absolutem Äther, tropft man unter gutem Rühren 20 g 8-[2',6',6'-Trimethyl-cyclohexadien-(1',3')-yl]-2,6-dimethyl-octatrien-(2,4,6)-al-(1) (Dehydro- β -C₁₉-aldehyd III²) in 50 cm³ Äther rasch zu und kocht die Mischung 2 Std. unter Rückfluss. Hierauf wird auf Eis gegossen und mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert. Man wäscht die Ätherlösung mit Wasser und verdünnter Natriumhydrogencarbonatlösung, trocknet über Natriumsulfat und dampft ab, wobei wie unter a) das Bisdehydro- β -C₄₀-diol als gelbes Harz erhalten wird.

3,4;3',4';15,15'-Trisdehydro- β -carotin (V). 5,6 g 1,18-Bis-[2',6',6'-trimethyl-cyclohexadien-(1',3')-yl]-3,7,12,16-tetramethyl-8,11-dihydroxy-octadecaheptaen-(2,4,6,12,14,16)-in-(9) (Bisdehydro- β -C₄₀-diol IV) werden in 20 cm³ Toluol und 10 cm³ Pyridin mit 3,2 g Phosphoroxchlorid 50 Min. auf dem Dampfbad unter Stickstoff erwärmt. Man giesst die Mischung auf Eis, extrahiert mit Äther und wäscht die Ätherlösung mit verdünnter Schwefelsäure, Wasser und Natriumhydrogencarbonatlösung. Man engt die Lösung nach dem Trocknen über Natriumsulfat ein. Der Rückstand wird mit 50 cm³ Petroläther (Siedebereich 80–100°) über Nacht geschüttelt und hierauf filtriert. Das in Petroläther unlösliche 3,4;3',4';15,15'-Trisdehydro- β -carotin (V) bildet nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid-Methanol violette Kristalle, Smp. 165–167°, Absorptionsmaximum 449 m μ ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 2080).

3,4;3',4'-Bisdehydro-15,15'-cis- β -carotin. 4,5 g 3,4;3',4';15,15'-Trisdehydro- β -carotin (V) in 160 cm³ Toluol werden mit 3 g Lindlar-Katalysator⁹) und 0,3 cm³ Chinolin in einer Wasserstoffatmosphäre bei Zimmertemperatur geschüttelt, bis 1,1 Mol Wasserstoff aufgenommen sind. Sodann wird vom Katalysator abfiltriert, die Toluollösung im Hochvakuum bei Zimmertemperatur abgedampft und der Rückstand durch Lösen in möglichst wenig Methylenchlorid und Zugabe von Methanol zweimal umkristallisiert. Das 3,4;3',4'-Bisdehydro-15,15'-cis- β -carotin bildet rotviolette Kristalle, die bei ca. 130° schmelzen, beim weiteren Erwärmen wieder erstarren und erneut bei 186° schmelzen. Absorptionsmaxima 366 und 467 m μ ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 1050 und 1640).

3,4;3',4'-Bisdehydro- β -carotin (I). 2 g 3,4;3',4'-Bisdehydro-15,15'-cis- β -carotin werden mit 10 cm³ Petroläther (Siedebereich 80–100°) 20 Std. in einer Kohlendioxidatmosphäre unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten filtriert man das 3,4;3',4'-Bisdehydro- β -carotin (I) ab, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid-Methanol in dunkelvioioletten Kristallblättchen erhalten wird; Smp. 190–191°, Absorptionsmaximum 471 m μ ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 2400).

C₄₀H₅₂ Ber. C 90,16 H 9,84% Gef. C 90,25 H 10,02%

Monodehydro- β -C₄₀-diol VIII. a) Zu einer Lösung von Äthylmagnesiumbromid, hergestellt aus 2,5 g Magnesium, 12,8 g Äthylbromid und 50 cm³ absolutem Äther, tropft man 14,35 g 10-[2',6',6'-Trimethyl-cyclohexen-(1')-yl]-4,8-dimethyl-3-hydroxy-decatrien-(4,6,8)-in-(1) (β -C₂₁-Acetylen-carbinol VII³) in 30 cm³ absolutem Äther und kocht die Mischung 30 Min. unter Rückfluss. Nach dem Erkalten tropft man 13 g 8-[2',6',6'-Trimethyl-cyclohexadien-(1',3')-yl]-2,6-dimethyl-octatrien-(2,4,6)-al-(1) (Dehydro- β -C₁₉-aldehyd III) in 50 cm³ absolutem Äther zu und kocht die Mischung 3 Std. unter Rückfluss. Hierauf wird auf Eis gegossen, mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert und die Ätherlösung mit Wasser und Natriumhydrogencarbonatlösung gewa-

schen. Nach dem Trocknen des Äthers über Natriumsulfat und Abdampfen erhält man das 1-[2',6',6'-Trimethyl-cyclohexen-(1')-yl]-18-[2'',2'',6''-trimethyl-cyclohexadien-(1'',3'')-yl]-3,7,12,16-tetramethyl-8,11-dihydroxy-octadecahexaen-(2,4,6,12,14,16)-in-(9) (VIII) als gelbes, zähes Harz. UV.-Absorptionsmaximum 282,5 $m\mu$ ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 1300).

b) Man erhält das gleiche Produkt bei Verwendung von Dehydro- β -C₂₁-acetylen-carbinol VI an Stelle von β -C₂₁-Acetylen-carbinol VII und von β -C₁₉-Aldehyd X³⁾ an Stelle von Dehydro- β -C₁₉-aldehyd III.

3,4;15,15'-Bisdehydro- β -carotin (IX). 27 g Monodehydro- β -C₄₀-diol VIII werden in 500 cm³ Methylenchlorid gelöst und auf -40° abgekühlt. Sodann werden 16 cm³ Eisessig zugegeben und innert 30 Sek. unter starkem Rühren 17,5 cm³ wässrige konz. Bromwasserstoffsäure zugetropft. Man rührt die Mischung noch 1 1/2 Min. bei -30°, versetzt hierauf mit 500 cm³ Wasser und rührt 3 Std. bei 0-3°. Darauf wird die Methylenchloridlösung abgetrennt, zweimal mit Wasser und einmal mit verdünnter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Man schüttelt den Rückstand 1 Std. mit 100 cm³ Petroläther (Siedebereich 80-100°) und filtriert. Das so erhaltene 3,4;15,15'-Bisdehydro- β -carotin wird aus Methylenchlorid-Methanol umkristallisiert. Man erhält violette Kristalle, Smp. 158-160°, Absorptionsmaximum 439 $m\mu$ ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 1900).

C₄₀H₅₂ Ber. C 90,16 H 9,84% Gef. C 90,17 H 9,66%

3,4-Monodehydro-15,15'-cis- β -carotin. 2 g 3,4;15,15'-Bisdehydro- β -carotin (IX) werden in 60 cm³ Toluol mit 2 g Lindlar-Katalysator⁹⁾ und 0,2 g Chinolin in einer Wasserstoffatmosphäre bei Zimmertemperatur bis zur Aufnahme von 100 cm³ Wasserstoff geschüttelt. Die filtrierte Lösung wird im Hochvakuum bei Zimmertemperatur eingedampft und der Rückstand mit 40 cm³ Petroläther (Siedebereich 80-100°) 1 Std. geschüttelt und filtriert. Die erhaltenen Kristalle werden durch zweimaliges Lösen in Methylenchlorid bei Zimmertemperatur und Zugabe von Methanol umkristallisiert. Das 3,4-Monodehydro-15,15'-cis- β -carotin bildet dunkelviolette Kristalle, Smp. 137°, Absorptionsmaxima 352 und 457 $m\mu$ ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 950 und 1585).

3,4-Monodehydro- β -carotin (II). 700 mg 3,4-Monodehydro-15,15'-cis- β -carotin werden in 4 cm³ Petroläther (Siedebereich 80-100°) in einer Kohlensäureatmosphäre über Nacht unter Rückfluss gekocht. Sodann kühlt man auf 0° ab und kristallisiert das erhaltene Produkt aus Methylenchlorid-Methanol um. Man erhält dunkelblauviolette Kristalle, Smp. 186°, Absorptionsmaximum 461 $m\mu$ ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 2330).

C₄₀H₅₄ Ber. C 89,82 H 10,18% Gef. C 89,98 H 10,39%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Dr. H. Waldmann) ausgeführt. Die IR.-Spektren hat Dr. Chopard-dit-Jean in unserer physikalisch-chemischen Abteilung (Leitung Dr. M. Kofler) aufgenommen.

SUMMARY.

3,4;3',4'-Bisdehydro- β -carotene and 3,4-monodehydro- β -carotene are synthesized by building up the C₄₀-skeleton following the scheme C₁₉ + C₂ + C₁₉ = C₄₀. The synthesis of the symmetrical 3,4;3',4'-bisdehydro- β -carotene is based on the use of two units of dehydro- β -C₁₉-aldehyde. The asymmetrical 3,4-monodehydro- β -carotene is formed from one unit each of dehydro- β -C₁₉-aldehyde and β -C₁₉-aldehyde. 3,4;3',4'-Bisdehydro- β -carotene forms brighter red solutions than 3,4-monodehydro- β -carotene. In the growth test the former showed 38% and the latter 75% of the activity of β -carotene.

Aus den wissenschaftlichen Laboratorien
der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG., Basel.