

Die Mutterlauge dieser Kristalle war nach Einengung erneut zur Kristallisation angesetzt worden und lieferte noch 7 mg Substanz, die jedoch nach dem Umkristallisieren bei gleichem Spektrum einen anderen Smp. und andere Kristallform zeigte. Unter dem Mikroskop war deutlich ein Gemisch zu erkennen, das zum kleineren Teil aus den schon beobachteten Nadeln, zur Hauptsache aber aus groben, nicht ganz regelmässigen Blöcken bestand, bei denen es sich wohl um ein anderes Racemat oder eine andere Mesoform handeln dürfte. Der Smp. war wegen der Uneinheitlichkeit unscharf: nach leichtem Sintern bei 173° schmolz die Verbindung bei 177—179° (alle Smp. wurden in evakuierter Kapillare bestimmt und sind unkorrt.).

### Zusammenfassung.

Ausgehend vom  $\alpha$ -Iron wurde über die Zwischenprodukte I—III  $\epsilon_1-2,2'$ -Dimethyl-carotin (IV) hergestellt. Die Verbindung stimmt mit dem früher beschriebenen  $\epsilon_1$ -Carotin im Absorptionsspektrum überein.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

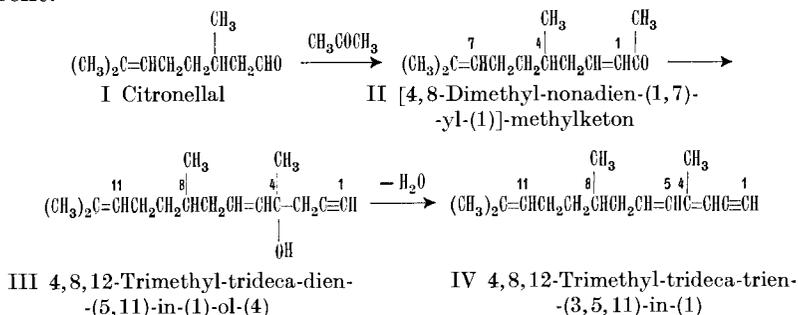
## 82. Carotinoidsynthesen XIX<sup>1)</sup>.

### Synthese eines 6,7,6',7'-Tetrahydro-lycopins und dessen Beziehung zum Neurosporin

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

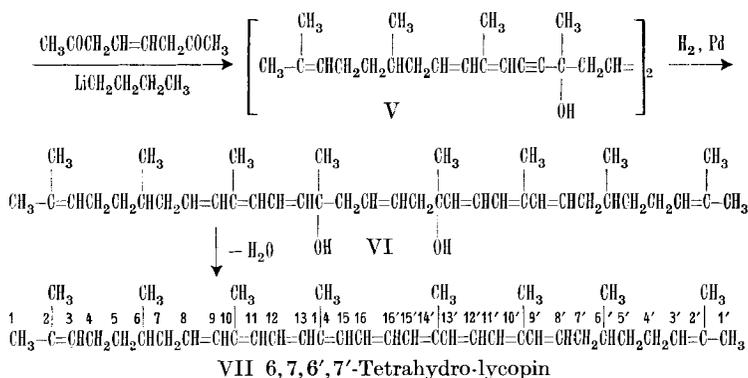
(27. II. 56.)

Auf dem durch die folgenden Formeln I bis VII angegebenen Weg wurde ein 6,7,6',7'-Tetrahydro-lycopin<sup>2)</sup> der Formel VII hergestellt.



<sup>1)</sup> XVIII. Mitteilung, Helv. **39**, 686 (1956).

<sup>2)</sup> In den Nomenklatur-Vorschlägen der IUPAC für Carotinoide (Comptes rendus de la quatorzième Conférence, Londres 1947, p. 138) wird für „offenkettige“ Carotinoide vom Lycopintypus keine Numerierung der C-Atome diskutiert bzw. vorgeschlagen. Wir möchten empfehlen, diese Numerierung ähnlich wie beim  $\beta$ -Carotin (l. c.) vorzunehmen, d. h. die C-Atome der Hauptkette der einen Molekelhälfte mit 1—16, diejenigen der anderen Molekelhälfte mit 16'—1' zu bezeichnen, wie dies in Formel VII geschehen ist.



Der neue synthetische Carotinoidfarbstoff VII enthält zwei gleiche asymmetrische C-Atome und könnte daher als Racemat oder als Mesoform (oder als Mischung beider) vorliegen. Im Absorptionsspektrum (Fig. 1) stimmt er mit Neurosporin überein, einem Pigment, das *F. Haxo*<sup>3)</sup> aus *Neurospora crassa* isolierte und welches wahrscheinlich mit einem „Pigment A“ aus *Rhodotorula rubra*<sup>4)</sup> sowie mit einem Dehydrierungsprodukt des  $\zeta$ -Carotins<sup>5)</sup> identisch ist. Ob natürliches Neurosporin optische Aktivität besitzt, ist nicht bekannt.

Ein Mischchromatogramm von synthetischem 6,7,6',7'-Tetrahydro-lycopin mit natürlichem Neurosporin an Aluminiumoxyd führte zu keiner Trennung in Schichten<sup>6)</sup>.

Diese Eigenschaften, in Verbindung mit dem Umstand, dass eine Dehydrierung von Neurosporin mit Bromsuccinimid zu Lycopin führt<sup>5)</sup>, machen es wahrscheinlich, dass Neurosporin die Konstitution eines 6,7,6',7'-Tetrahydro-lycopins (VII) besitzt. Vermutlich ist es aber mit unserer synthetischen Verbindung VII nicht identisch, sondern stereoisomer, worauf der um ca. 3–5<sup>0</sup> niedrigere Smp. des synthetischen Präparates hinweist. Entweder liegt im natürlichen Neurosporin eine optisch aktive Form, in der synthetischen Verbindung das Racemat oder die Mesoform vor, oder natürliches Neurosporin ist die Mesoform und unser synthetisches Präparat das Racemat oder ein Gemisch von Racemat und Mesoform.

Synthetisches 6,7,6',7'-Tetrahydro-lycopin ist sehr lichtempfindlich. Die Extinktionen der Absorptionsbanden im UV.-Spektrum von frisch bereiteten Lösungen nehmen, wenn solche Lösungen im Tageslicht stehen bleiben, sehr rasch ab. Wahrscheinlich entstehen

<sup>3)</sup> *Francis Haxo*, Arch. Biochemistry **20**, 400 (1949).

<sup>4)</sup> *J. Bonner, A. Sandoval, Y. W. Tang & L. Zechmeister*, Arch. Biochemistry **10**, 113 (1946).

<sup>5)</sup> *L. Zechmeister & B. K. Koe*, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2923 (1954).

<sup>6)</sup> Wir sind Dr. *Francis Haxo* für eine kleine Probe eines hochprozentigen Neurosporin-Präparates zu bestem Dank verbunden.



Wir konnten in dieser Weise auch etwas 6,7,6',7'-Tetrahydrolycopin darstellen, doch waren die Ausbeuten so schlecht, dass dieser Weg zur Bereitung der Verbindung nicht empfohlen werden kann.

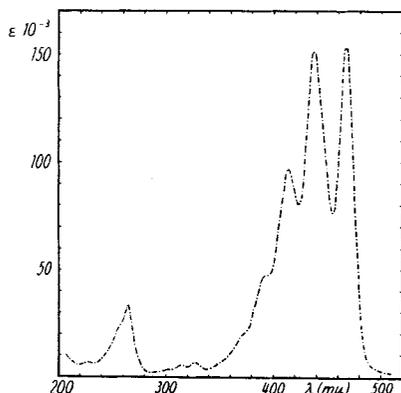


Fig. 1.

Synthetisches Neurosporin in Hexan  $c = 0,711 \cdot 10^{-5}$  molar

$\lambda_{\text{max.}}$	264,5	314	325	(394)	413,5	437,5	467,5
$\epsilon$	33200	5340	6460	(47000)	96300	151000	153200
$\lambda_{\text{min.}}$	423	455					
$\epsilon$	81400	76400					

Dem Schweiz. Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die uns gewährte Unterstützung verbindlichst.

### Experimenteller Teil.

Citronellidenaceton (II). Nach den Angaben von *Rupe & Lotz*<sup>8)</sup> entsteht Citronellidenaceton bei der Kondensation von Citronellal mit Aceton in schwach alkalischer Lösung. Bei Wiederholung des Versuches fanden wir, dass das erhaltene Produkt ein Gemisch von ungefähr gleichen Teilen Citronellidenaceton und des Hydroxyketons  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{COCH}_3$  ist. Durch Wasserabspaltung mit Essigsäureanhydrid konnte letzteres in Citronellidenaceton übergeführt werden.

120 g Citronellal wurden mit 180 g Aceton in 900 ml 1-proz. Kalilauge suspendiert, die Mischung ca. 50 Std. geschüttelt und hierauf mit Äther extrahiert. Der Eindampfungsrückstand des Ätherextraktes bestand aus 143 g gelbem Öl. Bei der Destillation unter 20 mm Druck destillierten zwischen 130–160° 102 g des Gemisches des Ketons II und des Hydroxyketons. Dieses wurde mit 120 ml Essigsäureanhydrid 3 Std. unter Rückfluss gekocht und anschliessend fraktioniert. Unter 12 mm Druck destillierten zwischen 120–150° 87,5 g einer Fraktion über, welche man nachher unter 0,06 mm Druck über einer *Widmer*-Kolonne fraktionierte. Bis 80° gingen 6 g, zwischen 80–85° 12 g und zwischen 85–88° 65 g Substanz über; Rückstand 4 g. In der dritten, zwischen 85–88° destillierten Fraktion lag das gesuchte Citronellidenaceton vor. Die Verbindung nahm bei der Mikrohydrierung in Eisessig mit Platinkatalysator genau 3 Mol Wasserstoff auf. Das Absorptionsspektrum der Substanz besitzt ein Maximum bei 224  $\mu$  ( $\epsilon = 11700$  in Äthanol).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$  (194,3) Ber. C 80,35 H 11,41% Gef. C 80,15 H 11,33%

4,8,12-Trimethyl-tridecadien-(5,11)-in-(1)-ol-(4) (III). In einem mit Rührer und Tropfrichter versehenen Kolben wurden 6,7 g Zink mit 40 ml Äther über-

<sup>8)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. **36**, 2801 (1903).

gossen. Durch den Tropftrichter liess man zunächst  $\frac{1}{10}$  einer Lösung zufließen, die aus 20,0 g Citronellidenaceton und 12,1 g Propargylbromid bestand. Nach Zugabe von etwas Jod setzte die Reaktion ein und lief unter allmählichem Zufließen der ganzen Lösung innerhalb ca. 2 Std. zu Ende. Hierauf haben wir das Reaktionsgemisch mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure versetzt. Aus dem Ätherauszug wurden 23,1 g eines gelben Öls erhalten, welches, in einem Kragenkolben unter 0,05 mm Hg destilliert, eine Fraktion vom Sdp. 82–84° ergab. Es handelte sich dabei um das 4,8,12-Trimethyl-tridecadien-(5,11)-in-(1)-ol-(4) (III). Bei der Hydrierung einer Probe in Eisessig und Platin als Katalysator nahm die Substanz 99,1% der berechneten 4 Mol Wasserstoff auf. Ausbeute 66% d. Th.

$C_{16}H_{26}O$  (234,37) Ber. C 81,99 H 11,18% Gef. C 81,55 H 11,13%

4,8,12-Trimethyl-tridecatrien(3,5,11)-in-(1) (IV). Die Wasserabspaltung aus dem Carbinol III zum Kohlenwasserstoff 4,8,12-Trimethyl-tridecatrien-(3,5,11)-in-(1) wurde auf verschiedene Weise versucht: mit Phosphoroxychlorid in Pyridin<sup>9)</sup>, mit Phosphoroxychlorid in einer Mischung von Pyridin und Toluol<sup>10)</sup> und mittels Phenylisocyanat<sup>11)</sup>. Doch erwiesen sich alle diese Wege als ungeeignet. Bessere Ergebnisse zeigte die Verwendung von Toluolsulfonsäure als wasserabspaltendes Mittel.

Die Dehydratisierung wurde jeweilen in Ansätzen von 4 g des Carbinols III durchgeführt; im ganzen wurde aus 80 g der Verbindung in dieser Weise Wasser abgespalten.

4 g Carbinol III wurden in 40 ml Benzol gelöst, eine heisse, 5-proz. Benzollösung von 0,4 g p-Toluolsulfonsäure hinzugefügt, die Flüssigkeit schnell zum Sieden erhitzt und 15 Min. vom Moment des Siedens an im Kochen gehalten. Hierauf hat man das Reaktionsgemisch in kaltem Wasser schnell abgekühlt, mit Petroläther (Sdp. 30–60°) verdünnt, mit wässriger Hydrogencarbonatlösung und hierauf mit Wasser ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand, ein gelbes Öl, wurde in 15–20 ml Petroläther aufgenommen und an 100 g Aluminiumoxyd *Merck-Brockmann* (Aktivität II) chromatographiert. Zur Entwicklung des Chromatogramms dienten ca. 200 ml Petroläther (Sdp. 30–60°).

Die erste durchlaufende Fraktion einschliesslich der ersten gelben Zone wurde durchgewaschen. Silbernitrat gab mit einer Probe dieser Fraktion eine kanariengelbe Fällung zum Unterschied von dem weissen Niederschlag, der unter gleichen Umständen mit dem Ausgangsmaterial (Carbinol III) erhalten wurde. Die nach der gelben Zone die Chromatogrammröhre verlassenden Fraktionen gaben mit Silbernitrat weisse Fällungen und wurden verworfen.

Die erste Fraktion haben wir nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Kugelrohr im Hochvakuum destilliert. Der Kohlenwasserstoff IV ging unter 0,03 mm Druck bei 70–75° über. Er bildete eine gelbe Flüssigkeit. Ausbeute 30%.  $\epsilon_{265}$  solcher Rohpräparate betrug ca. 16000 (Äthanol-Lösung). Die Verbindung wurde hierauf über das Silbersalz gereinigt. Durch Zersetzung des letzteren mit Salzsäure und Destillation des Kohlenwasserstoffs (70–75°/0,03 mm, im Kugelrohr) wurde dieser als blassgelbe Flüssigkeit erhalten.  $\epsilon_{265} = 19640$  (in Äthanol).

$C_{16}H_{24}$  (216,35) Ber. C 88,84 H 11,20% Gef. C 89,02 H 11,38%

Kondensation des Lithiumsalzes des Kohlenwasserstoffs IV mit Octen-4-dion-(2,7). In einer trockenen Apparatur, bestehend aus einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter, wurden 14 g des Acetylenkohlenwasserstoffs IV in 400 ml trockenem Äther gelöst und mit einer frisch bereiteten Lösung von n-Butyllithium in 25 ml Äther, die 0,449 g Lithium enthielt, bei –10° innerhalb 30 Min. langsam versetzt. Man hielt die Mischung 45 Min. bei –10°, hierauf 1 Std. bei

<sup>9)</sup> Vgl. *W. Oroshnik & A. D. Mebane*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 5719 (1954).

<sup>10)</sup> Vgl. *O. Isler et al.*, *Helv.* **32**, 489 (1949).

<sup>11)</sup> *P. Karrer, H. Salomon, R. Morf & O. Walker*, *Helv.* **15**, 878 (1932); *P. Karrer, E. Jucker & E. Schick*, *Helv.* **29**, 704 (1946).

0°. Sie war rotbraun aber klar, der *Gilman*-Test war negativ (*Michler*'s Keton in Benzol + Jod in Essigsäurelösung). Nachdem sie über Nacht bei Zimmertemperatur gestanden hatte, hat man sie während 30 Min. erwärmt und hierauf 4,0 g Octen-dion in Toluollösung innerhalb 20 Min. unter ständigem Kochen hinzugegeben. Dann wurde das Reaktionsgemisch noch weitere 2 Std. im Sieden gehalten, hierauf mit 10-proz. wässriger Weinsäurelösung zersetzt, mit Äther extrahiert, der Ätherextrakt mit Wasser säurefrei gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration und Verdampfen des Lösungsmittels blieben 19,6 g eines roten viskosen Öls zurück. Dieses wurde an 250 g Aluminiumoxyd *Brockmann* (Aktivität II) chromatographiert, wobei die Lösungsmittel nach und nach verändert bzw. durch andere ersetzt worden sind:

Fraktion	Entwicklungsmittel	Gewicht	Max. UV.-Spektrum (Äthanol)
1	250 ml Petroläther, dann 250 ml Petroläther/Benzol (4:1)	5,0 g	flache Kurve
2	250 ml Petroläther/Benzol (1:1)	0,9 g	flache Kurve
3	250 ml Benzol	0,6 g	flache Kurve
4	250 ml Benzol/Äther (4:1)	2,0 g	271 m $\mu$ E $_{1\text{cm}}^{1\%}$ 630
5	250 ml Benzol/Äther (1:1)	1,6 g	271 m $\mu$ E $_{1\text{cm}}^{1\%}$ 770
6	250 ml Äther	1,4 g	271 m $\mu$ E $_{1\text{cm}}^{1\%}$ 860
7	500 ml Äther/Methanol	5,5 g	271 m $\mu$ E $_{1\text{cm}}^{1\%}$ 700
8	250 ml Methanol	0,5 g	— —

Das Kondensationsprodukt, das Diol V, fand sich, wie aus den angegebenen UV.-Spektren hervorgeht, vornehmlich in den Fraktionen 4–7. Die Fraktionen 4–6 wurden nach der Filtration durch eine kurze Noritsäule zusammen eingedampft, Fraktion 7 einzeln, und beide Fraktionen wurden bei 50° unter 0,03 mm Druck 12 Std. getrocknet. Die erstere wog 4,296 g, die letztere 4,893 g. Sie ergaben hierauf folgende Analysen:

1. Rückstand der Fraktionen 4–6:

$C_{40}H_{60}O_2$  (572,88) Ber. C 83,83 H 10,48% Gef. C 83,45 H 10,53%

2. Rückstand aus Fraktion 7:

$C_{40}H_{60}O_2$  (572,88) Ber. C 83,83 H 10,48% Gef. C 80,48 H 10,16%

Partielle Hydrierung des Diols V zum Diol VI. 4,296 g des Diols V wurden in thiophenfreiem Benzol mit *Lindlar*-Katalysator (1,0 g) und Wasserstoff hydriert, wobei innerhalb ca. 2 Std. 390,8 ml  $H_2$  aufgenommen wurden. Hierauf wurde die Reaktion unterbrochen, die Lösung vom Katalysator abfiltriert und im Vakuum eingedampft.

6,7,6',7'-Tetrahydro-lycopin. Die Wasserabspaltung aus dem Diol VI haben wir in kleinen Portionen ausgeführt. Die Lösung von je 1 g des Diols VI in 25 ml Benzol wurde bis zum Sieden erhitzt und hierauf eine warme Lösung von 200 mg trockener p-Toluolsulfonsäure in Benzol auf einmal hinzugegeben, das Reaktionsgemisch 10 Sek. stark gekocht und hierauf die darin vorhandene Säure durch Zusatz von Triäthylamin sofort neutralisiert. Dann wurde das Gemisch abgekühlt, mit Petroläther verdünnt, dreimal mit 90-proz. Methanol (je 25 ml) gewaschen und schliesslich im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand, ein rotes Öl, wurde in 30–40 ml Petroläther (Sdp. 30–60°) gelöst, eine Spur Jod in Petrolätherlösung hinzugefügt, die Flüssigkeit 20 Min. dem Licht einer 100-Watt-Lampe ausgesetzt und nachher chromatographiert.

Für das Dehydratisierungsprodukt aus 1 g Diol VI wurden 200 g Aluminiumoxyd *Merck-Brockmann* (Aktivität II) (Länge der Schicht 18,5 cm,  $\varnothing$  4,3 cm) verwendet. Zum

Entwickeln des Chromatogramms diente eine Mischung von Petroläther/Benzol (3:1). Dabei wurden folgende Zonen beobachtet:

	Farbe	Schichthöhe	Abs.-Max. in CS <sub>2</sub>
Zone 1 (oberste)	rotbraun	0,3--0,5 cm	—
Zone 2	hellbraun	2,5--3,0 cm	498 466 m $\mu$ (unscharf)
Zone 3	orange gelb	7--8 cm	499 468 m $\mu$
Zone 4	gelb	6--7 cm	495 460 m $\mu$

Die sich entsprechenden Zonen aller Chromatogramme wurden vereinigt und je noch einmal chromatographiert, nachdem man die unterste Zone nochmals einer Behandlung mit wenig Jod unterworfen hatte.

Nach diesen Reinigungen gelang es, die Rohprodukte aus einer Mischung von Benzol-Methanol unter Zusatz einer Spur Äther bei  $-15^{\circ}$  zur Kristallisation zu bringen. Ausbeute 55 mg kristallisierte Substanz, die nach weiterem Umkristallisieren aus Benzol-Methanol noch 37 mg wog.

Das so erhaltene 6,7,6',7'-Tetrahydro-lycopin schmolz nach weiteren zwei Kristallisationen aus wenig Schwefelkohlenstoff und Isopropanol bei  $104-107^{\circ}$ . Es kristallisierte in feinen orangefarbenen langen Nadeln, aus Benzol-Methanol in langen prismatischen Nadeln mit Kupfer-Oberflächenglanz. Die aus Isopropanol und wenig CS<sub>2</sub> erhaltenen feinen Nadeln wandelten sich in einem Versuch spontan in die breiten prismatischen Nadeln um, welche bei Kristallisation aus Benzol-Methanol gewöhnlich beobachtet worden sind. Die Smp. der beiden Kristallformen waren gleich.

C<sub>40</sub>H<sub>60</sub> (540,88) Ber. C 88,82 H 11,18% Gef. C 88,31 H 11,54%

Zum Vergleich der Absorptionsspektren haben wir die von *F. Haxo*<sup>3)</sup> angegebenen prozentualen Extinktionskoeffizienten in die molaren Extinktionskoeffizienten umgerechnet. Ausserdem geben wir zum Vergleich noch das Spektrum des 5,6-Dihydro- $\alpha$ -carotins<sup>12)</sup> an.

#### Präparat.

Neurosporin <sup>3)</sup>	$\lambda_{\max.}$ 267			415	438,5	469 m $\mu$
	$\epsilon_{\max.}$ 33000			104000	161800	162800
6,7,6',7'-Tetrahydro-lycopin (Fig. 1)	$\lambda_{\max.}$ 264,5	314	325	413,5	437,5	467,5 m $\mu$
	$\epsilon_{\max.}$ 33200	5340	6460	96300	151000	153200
5,6-Dihydro- $\alpha$ -carotin	$\lambda_{\max.}$ 266	318	329	415	438	469 m $\mu$
	$\epsilon_{\max.}$ 36000	7200	8300	102000	159000	162000

Es wurde beobachtet, dass die längstwellige Bande nur bei ganz frischen Lösungen die höchste Extinktion aller Banden aufweist. Nach einigem Stehen der sehr verdünnten Lösung, insbesondere auch bei Belichtung, nehmen die Extinktionen der Hauptbanden rasch ab, besonders diejenige der längstwelligen Bande, so dass bei nicht ganz frischen Lösungen die mittlere Bande die höchste Extinktion aufweist.

2,6,10,14,19,23,27,31-Octamethyl-dotriaconta-pentaen-(2,8,16,24,30)-diin-(12,20)-tetraol-(10,14,19,23) (XI). In einem Dreihalskolben, der mit Kühler, Rührer und Tropftrichter sowie einer Einrichtung zum Auffangen und Messen des entwickelten Gasvolumens versehen war, wurden 15,0 g des Acetylenalkohols X in 60 ml Äther gelöst und dazu unter Rühren und Wasserkühlung eine ätherische Lösung von Äthylmagnesiumbromid, die 51,5 mg Mg pro ml enthielt, zugetropft. Die ersten 30 ml der *Grignard*-Lösung hat man im Laufe einer halben Stunde zugegeben; hierauf nahm die Reaktionsgeschwindigkeit ab, und der Rest wurde im Laufe von  $1\frac{1}{2}$  Std. zugesetzt. Nach

<sup>12)</sup> *L. Zechmeister*, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1522 (1943).

Zugabe von 59 ml der *Grignard*-Lösung hörte die Gasentwicklung auf; die berechnete Menge hätte 60,4 ml betragen. Das entwickelte Gasvolumen war 3,5 l Äthan, berechnet ca. 3,2 l.

Nach Beendigung der Gasentwicklung hat man die Reaktionsmischung noch 1 Std. ohne Erwärmen weitergerührt und hierauf mit der Lösung von 3,15 g Octen-(4)-dion-(2,7) in 25 ml Äther und 25 ml Toluol versetzt. Es bildete sich ein flockiger, farbloser Niederschlag, der sich schliesslich zu einem gelben Klumpen zusammenballte. Nachdem das Reaktionsgemisch 3 Std. unter Rückflusskühlung gekocht hatte, wurde es mit der berechneten Menge kalter Schwefelsäure zersetzt, die Äther-Toluol-Schicht in üblicher Weise gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das rohe Tetraol XI blieb als dickes Öl zurück. Zusammen mit dem Reaktionsprodukt aus einem weiteren Ansatz von 10 g Acetylenalkohol X betrug die Ausbeute 31 g.

Dieses Rohprodukt (31 g) haben wir in 50 ml Benzol aufgenommen und an einer Aluminiumoxydsäule (Aktivität II) chromatographiert (550 g  $Al_2O_3$ ). Aus dem Durchlauf-Chromatogramm wurden folgende Fraktionen gewonnen: eluiert 1) mit 800 ml Benzol 13,2 g, 2) mit 500 ml Äther 1,9 g, 3) mit 1000 ml Äther-Methanol (4:1) 14,59 g, 4) mit 300 ml Methanol 0,2 g.

Das Tetraol XI befand sich in der 3. Fraktion. Es wurde in Essigester aufgenommen und an einer kleinen Noritsäule weiter gereinigt. Seine Farbe war nunmehr leicht gelb. Ausbeute 14,0 g.

Die partielle Reduktion des Tetraols XI zum 2,6,10,14,19,23,27,31-Octamethyl-dotriaconta-heptaen-(2,8,12,16,20,24,30)-tetraol-(10,14,19,23) wurde folgendermassen ausgeführt: 6,685 g des Tetraols XI hat man in 30 ml reinem Essigester aufgenommen und mit 200 mg 5-proz. Platin-Norit unter häufigem Umschütteln 10 Std. stehengelassen. Hierauf hat man den Katalysator abfiltriert und die Lösung unter Verwendung von 5-proz. Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator und Palladium-Bariumsulfat-Katalysator hydriert. Die Wasserstoffabsorption erfolgte sehr langsam und entsprach erst nach 3 Tagen der für 2 Mol  $H_2$ -Aufnahme berechneten.

2,6,10,14,19,23,27,31-Octamethyl-dotriaconta-undecaen-(2,8,10,12,14,16,18,20,22,24,30) = 6,7,6',7'-Tetrahydro-lycopin. Die Wasserabspaltung aus dem Tetraol XII wurde in Portionen von 1,5–2 g ausgeführt. Man hat z. B. 1,8 g des Tetraols in 85 ml Toluol aufgenommen, in die zum Sieden erhitzte Lösung 450 mg p-Toluolsulfonsäure, gelöst in 15 ml Toluol, hinzugegeben und die Mischung 15 Sek. im Sieden gehalten. Hierauf wurde durch Zusatz von Triäthylamin sofort neutralisiert und die Lösung mit dem gleichen Volumen Petroläther verdünnt. Dann hat man sie dreimal mit 50 ml 90-proz. Methanol ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und eingedampft. Der Rückstand liess in Schwefelkohlenstofflösung im Gitterspektroskop 2 Absorptionsmaxima erkennen: 498,5 und 468  $m\mu$ .

Dieses Reaktionsprodukt wurde hierauf an Aluminiumoxyd (*Brockmann*, Aktivität II) chromatographiert, wobei als Elutionsmittel eine Mischung von Petroläther/Benzol (1:1) Anwendung fand. Die Säule (5,5 × 23 cm) enthielt 550 g  $Al_2O_3$ . Die obersten 4 cm der Säule enthielten verschiedene rötlich bis gelbe Zonen, die keine charakteristischen Absorptionsspektren aufwiesen. Darunter fanden sich 3 voneinander getrennte gelbe Zonen, die aber alle dieselben Absorptionsmaxima zeigten (in  $CS_2$  499  $m\mu$  und 468  $m\mu$ ). Sie wurden einzeln mit Methanol-Äther-Gemisch (1:9) eluiert. Aus der ersten dieser 3 Zonen wurden durch Kristallisation aus einem Gemisch von Äther-Methanol 9 mg 6,7,6',7'-Tetrahydro-lycopin erhalten, das, nochmals aus Schwefelkohlenstoff-Isopropylalkohol umkristallisiert, Büschel von nadelförmigen Kristallen bildete. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff-Isopropylalkohol wurde die Verbindung in breiten Plättchen und Nadeln gewonnen, die bei 100–104° schmolzen. In Hexan wurden folgende Absorptionsmaxima gemessen:

$\lambda_{\max.}$ 264 $m\mu$	$\epsilon$ 35000	$\lambda_{\max.}$ 438 $m\mu$	$\epsilon$ 113000
415 $m\mu$	72500	469 $m\mu$	115000

Qualitativ wurden im Gitterspektrographen folgende Schwerpunkte der Absorptionsmaxima in verschiedenen Lösungsmitteln gefunden:

Petroläther	467	439 $m\mu$	Methanol	465	437 $m\mu$
Benzol	481,5	452 $m\mu$	Äther	466,5	438 $m\mu$
CS <sub>2</sub>	499	466 $m\mu$	Chloroform	479	450 $m\mu$
Äthanol	468	441 $m\mu$			

### Zusammenfassung.

Ausgehend vom Citronellal wurde durch Kondensation mit Aceton [4,8-Dimethyl-nonadien-(1,7)-yl-(1)]-methylketon (II), aus diesem mittels Propargylmagnesiumbromid 4,8,12-Trimethyl-trideca-dien-(5,11)-in-(1)-ol-(4) (III) und durch Wasserabspaltung daraus der Kohlenwasserstoff IV, 4,8,12-Trimethyl-trideca-trien-(3,5,11)-in-(1), dargestellt. Dessen Lithiumsalz hat man mit Octen-(4)-dion-(2,7) zum Diol V kondensiert, letzteres zum Diol VI partiell reduziert und aus diesem schliesslich Wasser abgespalten, wodurch das Carotinoid 6,7,6',7'-Tetrahydro-lycopin entstand. Dieses besitzt das gleiche Absorptionsspektrum wie der natürliche Carotinoidfarbstoff Neurosporin und ist mit letzterem wahrscheinlich stereoisomer.

Ausserdem wird noch eine zweite, aber mit geringerer Ausbeute verlaufende Synthese desselben Carotinoid-Kohlenwasserstoffs beschrieben.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## 83. Ein zweites Pigment aus den Blüten von *Trollius europaeus*: Trolliflor

von M. Lippert und P. Karrer.

(27. II. 56.)

Die Blüten der Trollblumen enthalten neben dem früher<sup>1)</sup> isolierten Trollixanthin noch eine ganze Reihe anderer Carotinoide, von denen die meisten allerdings nur in sehr geringen Mengen vorhanden sind. Es ist uns gelungen, ein zweites Pigment zu isolieren und zu charakterisieren. Wir nennen den neuen Farbstoff Trolliflor. Er haftet im Aluminiumoxydchromatogramm etwas fester als Trollixanthin und findet sich daher in der Absorptionssäule oberhalb des letzteren.

Trolliflor ist wie Trollixanthin ein Carotinoidepoxyd, denn es wird durch HCl-haltiges Chloroform in der für Carotinoidepoxyde charakteristischen Weise in ein furanoides Oxyd umgelagert, das die Bezeichnung Trolliflavin erhalten soll.

<sup>1)</sup> P. Karrer & E. Jucker, *Helv.* **29**, 1539 (1946); P. Karrer & E. Krause-Voith, *Helv.* **30**, 1772 (1947); M. Lippert, C. H. Eugster & P. Karrer, *Helv.* **38**, 638 (1955).