

## 175. Carotinoidsynthesen über Sulfone; Synthese von $\beta$ -Carotin

von **Albert Fischli** und **Hans Mayer**

Chemische Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co., AG., Basel

(11. VI. 75)

**Summary.** Sulfones, prepared from conjugated arylsulfonyl ylids and allylic halides, eliminate corresponding aryl sulfonates with formation of conjugated polyenes. Using this method  $\beta$ -carotene (8) has been synthesized.

**1. Einleitung.** – Basierend auf der Alkylierung eines Sulfonylylids einerseits [1-3] und auf der Spaltung eines Sulfons andererseits [2-5] synthetisierten wir 15,15'-Dehydro- $\beta$ -carotin. Obwohl die Sulfinateeliminierung nicht durch eine  $\beta$ - oder vinylog  $\beta$ -ständige Carbonylgruppe erleichtert wird [2] [3] [5] [6], erfolgt eine saubere Spaltung des intermediären Sulfons unter Ausbildung einer konjugierten Doppelbindung. Auch in diesem Falle ist es also möglich, sowohl die Alkylierung des Sulfonylylids mit einem entsprechenden allylischen Halogenid wie auch die nachfolgende Sulfonspaltung im Eintopfverfahren durchzuführen<sup>1)</sup>. Die hier zur Anwendung kommende Base<sup>2)</sup>, fein zerriebenes Natriumhydroxid, genügte, um das vorgelegte Sulfon **2** bzw. **3** (vgl. *Schema 1*) zu deprotonisieren, das dann seinerseits so schnell mit dem anwesenden allylischen Chlorid **6** reagierte, dass keine Hydrolyseprodukte, in diesem Falle also allylische Alkohole, beobachtet werden konnten. Das dabei intermediär gebildete C<sub>40</sub>-Sulfon<sup>3)</sup> eliminierte dann etwas langsamer zweimal Natriumsulfinat, wobei 15,15'-Dehydro- $\beta$ -carotin (**7**) als Isomergemisch gebildet wurde. Eine katalytische Hydrierung führte dann zu  $\beta$ -Carotin.

**2. Herstellung von  $\beta$ -Carotin.** – Ausgehend von  $\beta$ -Jonol (**1**) (vgl. *Schema 1*) wurde durch Umsatz mit Natriumbenzolsulfinat in 2-Propanol/Eisessig das kristalline  $\beta$ -Jonyl-phenyl-sulfon (**2**) in 81proz. Ausbeute<sup>4)</sup> erhalten. Der Umsatz von  $\beta$ -Jonol (**1**) mit Natrium-*p*-phenoxybenzolsulfinat<sup>5)</sup> führte unter ähnlichen Reaktionsbedingungen in 72proz. Ausbeute zum entsprechenden kristallinen *p*-Phenoxy-phenyl-sulfon **3**.

Zur Herstellung des benötigten Dichlorids **6** wurde vom entsprechenden Dialdehyd **4** ausgegangen, der mit Natriumborhydrid in 2-Propanol/Tetrahydrofuran zum allylischen Dialkohol **5** in 88proz. Ausbeute reduziert wurde. In diesem, ebenfalls kristallinen Zwischenprodukt konnte die *all-trans*-Konfiguration mittels <sup>13</sup>C-NMR. ermittelt werden, wie weiter unten ausführlicher diskutiert wird. Der Dialkohol **5**

<sup>1)</sup> Vgl. auch [6].

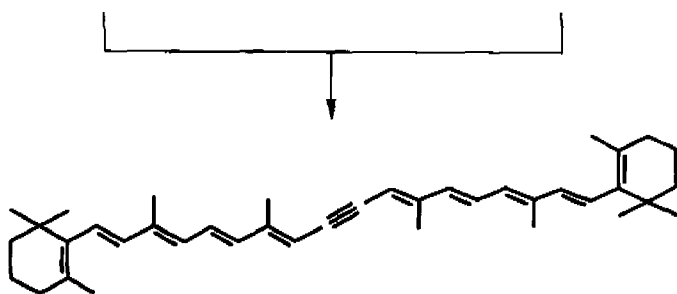
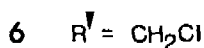
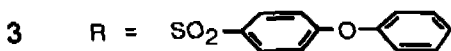
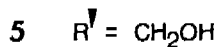
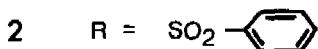
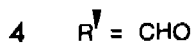
<sup>2)</sup> Vgl. auch [6] [7].

<sup>3)</sup> 15,15'-Dehydro-9,9',10,10'-tetrahydro-9,9'-bis(phenylsulfonyl)- $\beta$ -carotin.

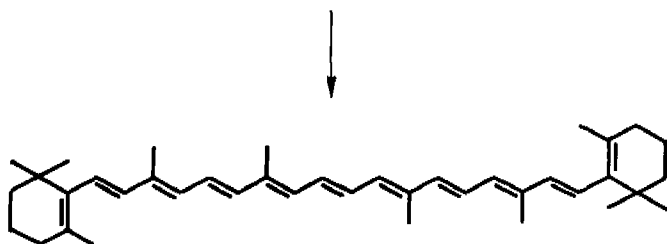
<sup>4)</sup> Bei allen Ausbeuteangaben handelt es sich um nicht optimierte Werte.

<sup>5)</sup> Zu dessen Herstellung vgl. [8] [9].

Schema 1



7



8

wurde dann seinerseits mit *in situ* hergestelltem Dimethylformamidchlorid<sup>6)</sup> in 61proz. Ausbeute zum Dichlorid **6** umgesetzt, in welchem die im IR.-Spektrum fehlende Absorptionsbande der Dreifachbindung eindeutig im Raman-Spektrum nachgewiesen werden konnte. Wie schon beim Dialkohol **5** konnte auch beim Dichlorid **6** mittels <sup>13</sup>C-NMR, seine *all-trans*-Konfiguration bestätigt werden. Aus den beiden Bausteinen **2** und **6** bzw. **3** und **6** wurde dann mit fein zerriebenem Natriumhydroxid in Dimethylacetamid das gewünschte 15,15'-Dehydro- $\beta$ -carotin als Isome-

<sup>6)</sup> Zur Herstellung von kristallinem Dimethylformamidchlorid vgl. [10].

rengemisch hergestellt, aus welchem nach Isomerisierung mit einer IR.-Lampe<sup>7)</sup> *all-trans*-15,15'-Dehydro- $\beta$ -carotin (7) in 52-57proz. Ausbeute<sup>4)</sup> kristallin isoliert werden konnte. Wie schon im Falle des vorangegangenen Dichlorids 6 wurde auch bei 7 die im IR. fehlende Dreifachbindung eindeutig im Raman-Spektrum nachgewiesen. Die *all-trans*-Konfiguration des hergestellten 15,15'-Dehydro- $\beta$ -carotins (7) wird anhand des  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektrums im nächsten Abschnitt diskutiert. Die katalytische Hydrierung<sup>8)</sup> dieses Produkts führte dann zu kristallinem *all-trans*- $\beta$ -Carotin (8).

**3. Konfiguration der trisubstituierten Doppelbindung.** – Die Konfiguration der trisubstituierten Doppelbindung aller in Frage kommenden Substanzen (Dialko-

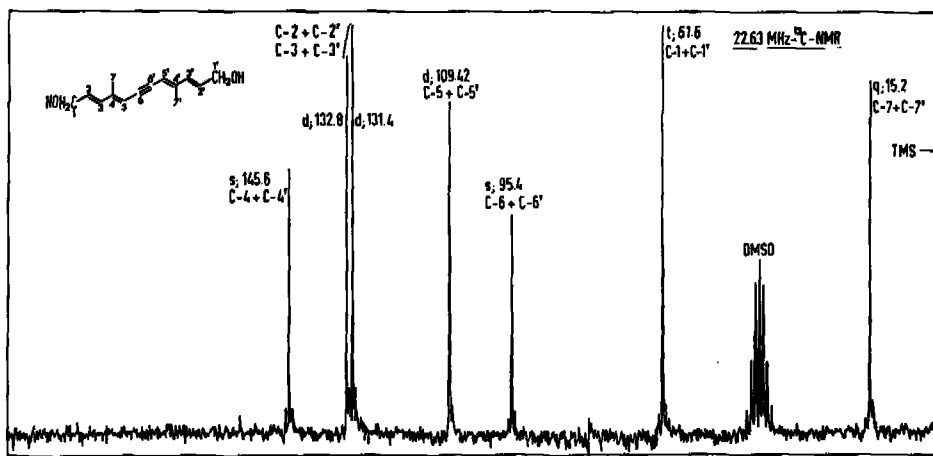


Fig. 1. Breitbandentkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektrum des Dialkohols 5 in DMSO<sup>9)</sup>

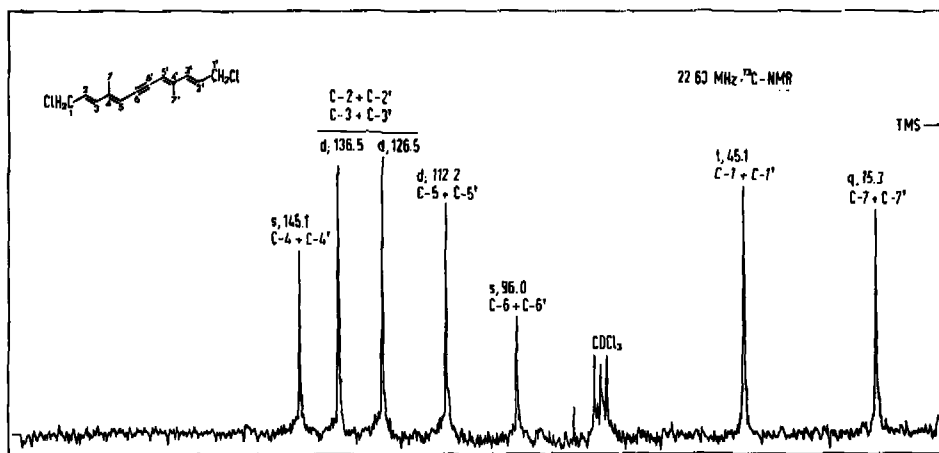


Fig. 2. Breitbandentkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektrum des Dichlorids 6 in  $\text{CDCl}_3$ <sup>9)</sup>

7) Die exakten Isomerisierungsbedingungen sind im experimentellen Teil angegeben.

8) Vgl. [11].

9) Das Kopplungsbild der einzelnen Banden im  $^1\text{H}$ -SFOR-entkoppelten Spektrum ist mit entsprechenden Buchstaben angegeben.

hol **5**, Dichlorid **6** und 15,15'-Dehydro- $\beta$ -carotin (**7**) konnte, basierend auf früheren Arbeiten in dieser Richtung auf dem Terpen- und Carotinoidgebiet<sup>10</sup>), anhand eines <sup>13</sup>C-NMR.-Spektrums ermittelt werden.

Um die Pikzuordnung bei allen Substanzen zu erhalten, wurde sowohl ein <sup>1</sup>H-SFOR-entkoppeltes <sup>13</sup>C-NMR.- wie auch ein breitbandentkoppeltes <sup>13</sup>C-NMR.-Spektrum<sup>11</sup>) aufgenommen. Das Kopplungsbild in den SFOR-Spektren des Dialkohols **5** und des Dichlorids **6** (vgl. Fig. 1 und 2) erlaubte, abgesehen von einer Ambivalenz, eine genaue Zuordnung der einzelnen Resonanzsignale im breitbandentkoppelten Spektrum. Aus der Lage der Methylgruppen im Dialkohol **5** (15,2 ppm, Quartett im SFOR-Spektrum) bzw. im Dichlorid **6** (15,3 ppm, Quartett im SFOR-Spektrum) lässt sich nun die *E*-Konfiguration für die trisubstituierte Doppelbindung ableiten<sup>12</sup>).

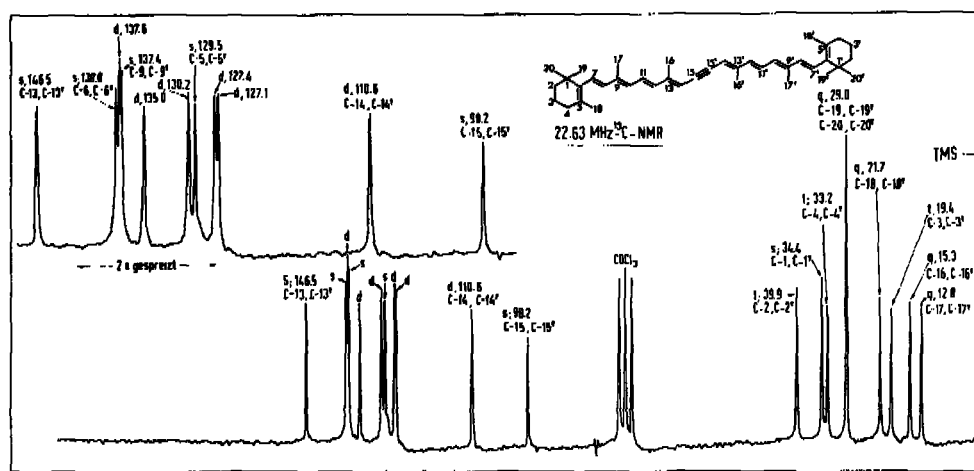


Fig. 3. Breitbandentkoppeltes <sup>13</sup>C-NMR.-Spektrum von 15,15'-Dehydro- $\beta$ -carotin **7** in  $\text{CDCl}_3$ <sup>9)</sup>

Das <sup>13</sup>C-NMR.-Spektrum von 15,15'-Dehydro- $\beta$ -carotin<sup>13</sup>) zeigt eine chemische Verschiebung der zwei paarweise äquivalenten Methylgruppen an den trisubstituierten Doppelbindungen, die nur mit einer *E*-Konfiguration an allen trisubstituierten Doppelbindungen vereinbar ist<sup>14</sup>). Dabei zeigt die in allen hier diskutierten Verbindungen (Dialkohol **5**, Dichlorid **6** und Dehydro- $\beta$ -carotin **7**) vertretene Methylgruppe eine deutliche Lagestabilität (Dialkohol **5** = 15,2 ppm; Dichlorid **6** = 15,3 ppm; Dehydro- $\beta$ -carotin **7** = 15,3 ppm)<sup>15</sup>).

<sup>10</sup>) Vgl. [12] und [13].

<sup>11</sup>) Aus der natürlichen <sup>13</sup>C-Häufigkeit.

<sup>12</sup>) Vgl. [12];  $\delta_{\text{TMS}} = 193 - \delta_{\text{CS}_2}$ .

<sup>13</sup>) Die <sup>13</sup>C-NMR.-Daten dieser Substanz wurden schon früher veröffentlicht [12]. Ein Teil der damals gegebenen Zuordnungen muss jedoch korrigiert werden.

<sup>14</sup>) Vgl. auch Fig. 1 und 2 sowie [13].

<sup>15</sup>) Die in Fig. 3 nicht angegebenen Zuordnungen sollen Gegenstand einer eigenen Mitteilung von Dr. G. Englert, physikalische Abteilung, F. Hoffmann-L. Roche & Co., AG., Basel, sein.

## Experimenteller Teil

*Allgemeine Bemerkungen.* – Die Smp. wurden auf einem Apparat nach Dr. *Tottoli* bestimmt und sind nicht korrigiert. Die Elementaranalysen (C, H, S) ergaben bei allen Verbindungen korrekte Daten mit Werten innerhalb der Fehlergrenzen. Die Dünnschichtchromatogramme (DC.) wurden mittels DC.-Fertigplatten Kieselgel F<sub>254</sub> (*Merck*) durchgeführt und mit Jod oder Molybdato-phosphorsäure-Sprühreagens (3,5%, *Merck*) angefärbt. Die UV.-Spektren wurden mit einem Gerät des Typs *Beckman Acta III* aufgenommen. Die Wellenlängen der Absorptionsmaxima sind in nm und die entsprechenden Extinktionswerte als  $\log \epsilon$  in Klammern angegeben. Die Banden der IR.-Spektren, die mit einem Apparat *Beckman IR 9* ermittelt wurden, sind in  $\text{cm}^{-1}$  angeführt. Die Raman-Spektren wurden auf einem *Cary 82* Raman aufgenommen. Als Lichtquelle diente dabei ein CR 52B Argon-Krypton Laser. Die Arbeitswellenlänge wird in Angström und die Lage der Absorptionsbanden in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden auf folgenden Apparaten registriert: *Varian A 60*, *Varian A 60 D*, *Varian HA 100*, wobei die  $\delta$ -Werte in ppm angeführt sind. Die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren wurden auf einem Apparat *Bruker IIX-90/15* mit *Nicolet-1083*-Computer erstellt. Die  $\delta$ -Werte sind in ppm, die Kopplungskonstanten  $J$  in Hz angegeben. Für das  $^1\text{H}$ - und das  $^{13}\text{C-NMR}$  werden folgende Abkürzungen gemeinsam gebraucht: TMS = Tetramethylsilan (interner Standard, TMS = 0),  $s$  = Singulett,  $d$  = Dublett,  $t$  = Triplett,  $q$  = Quartett,  $qui$  = Quintett,  $m$  = Multiplett. Die Massenspektren (MS.) wurden auf einem MS9, *AEI* (Manchester) aufgenommen.

Wir danken der physikalischen Abteilung (Leitung: Prof. Dr. *W. Boguth*) bestens für alle analytischen und spektroskopischen Daten und Herrn Dr. *G. Englert* für die Durchsicht des Kernresonanzteils.

[*1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-allyl*]-phenyl-sulfon (**2**) ( $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}$ ; MG.: 318,4) aus  $\beta$ -Jonol (**1**)<sup>16</sup>). 20,2 g Natriumbenzolsulfonat<sup>17</sup>) wurden in 20 ml 2-Propanol und 30 ml Eisessig suspendiert und mit 20 g  $\beta$ -Jonol (**1**) versetzt. Das Gemisch wurde anschliessend 15 Min. bei Raumtemperatur (RT.) gerührt und darauf während 16 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Extraktion mit Essigester, Neutralwaschen, Trocknen und Entfernen der Lösungsmittel wurde der Rückstand aus Methylenchlorid/Hexan bei  $-20^\circ$  kristallisiert: 26,0 g (79,2%) **2** vom Smp.  $50^\circ\text{--}51^\circ$ . Aus der Mutterlauge wurden weitere 0,6 g (1,8%) **2** vom Smp.  $49^\circ\text{--}50^\circ$  gewonnen. Aus Methylenchlorid/Hexan umkristallisiert: farblose Kristalle, Smp.:  $50^\circ\text{--}51^\circ$ ; Rf = 0,52 (Essigester/Chloroform/Hexan 1:3:4). – IR. (KBr): 1585 (Aromat); 1305, 1150 (Sulfon); 974 (*trans*-disubstituierte Doppelbindung). –  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,85 ( $s$ , 6 H,  $2 \times \text{CH}_3$ ); 1,20–2,20 ( $m$  strukturiert, 6 H,  $\text{CH}_2$ ); 1,50 ( $d$ ,  $J = 8,0$ , 3 H,  $\text{CH}_3$ ); 1,58 ( $s$ , 3 H,  $\text{CH}_3$ ); 3,81 (*qui*, verbreitert,  $J = 8,0$ , 1 H,  $\text{CH-SO}_2$ ); 5,30 ( $d \times d$ ,  $J = 8,0$ ,  $J = 15,5$ , 1 H, CH olefinisch); 6,00 ( $d$  verbreitert,  $J = 15,5$ , 1 H, CH olefinisch); 7,40–8,10 ( $m$  stark strukturiert, 5 H, CH aromatisch). – MS. ( $m/e$ ): 318 ( $M^+$ , 0,6%); 177 ( $M^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ , 100%), 121 ( $M^+ - (\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 + \text{C}_4\text{H}_8)$ , 37%); 107 (31%); 95 (31%); 69 (51,5%).

[*1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-allyl*-(*p*-phenoxyphenyl)-phenylsulfon (**3**) ( $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{SO}_2$ ; MG.: 410,58) aus  $\beta$ -Jonol (**1**)<sup>16</sup>). 8,55 g Natrium-*p*-phenoxybenzolsulfonat<sup>18</sup>) wurden in 40 ml Eisessig und 40 ml 2-Propanol gelöst und mit 5,0 g  $\beta$ -Jonol (**1**) versetzt. Man kochte anschliessend 16 Std. unter Rückfluss, kühlte ab und extrahierte mit Essigester. Nach dem Neutralwaschen, Trocknen und Entfernen der Lösungsmittel wurde der Rückstand bei  $-20^\circ$  aus Methylenchlorid/Hexan kristallisiert: 8,23 g (70%) **3** vom Smp.  $68^\circ\text{--}70^\circ$ . Die Mutterlauge wurde mit Essigester/Hexan 1:4 chromatographiert und lieferte nach Kristallisation 0,3 g (2,8%) **3** vom Smp.  $69^\circ\text{--}71^\circ$ . Aus Hexan umkristallisiert: farblose Kristalle, Smp.:  $70^\circ\text{--}71^\circ$ ; Rf = 0,34 (Essigester/Hexan 1:4). – UV. (Hexan): 243 (4,314). – IR. (KBr): 1585, 1490 (Aromat); 1318, 1148 (Sulfon); 975 (*trans*-disubstituierte Doppelbindung). –  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,83 ( $s$ , 6 H,  $2 \times \text{CH}_3$ ); 1,20–2,30 ( $m$  strukturiert, 6 H,  $\text{CH}_2$ ); 1,50 ( $d$ ,  $J = 7,5$ , 3 H,  $\text{CH}_3$ ); 1,60 ( $s$  schwach verbreitert, 3 H,  $\text{CH}_3$ ); 3,78 (*qui* verbreitert,  $J = 7,5$ , 1 H,  $\text{CH-SO}_2$ ); 5,30 ( $d \times d$ ,  $J = 7,5$ ,  $J = 16,0$ , 1 H, CH olefinisch); 6,02 ( $d$  verbreitert,  $J = 16,0$ , 1 H, CH olefinisch); 6,85–8,00 ( $m$  stark strukturiert,

<sup>16</sup>)  $\beta$ -Jonol kann durch *Meerwein-Ponndorf*-Reduktion aus  $\beta$ -Jonon hergestellt werden.

<sup>17</sup>) Das auf dem Markt erhältliche Natriumbenzolsulfonat (*Liluka, purum*) kann hier eingesetzt werden.

<sup>18</sup>) Zur Herstellung von Natrium-*p*-phenoxybenzolsulfonat vgl. [10] und [11].

9 H, CH aromatisch). · MS. (*m/e*): 370 (0,4%); 177 ( $M^+ - C_6H_5OC_6H_4SO_2$ , 39,5%); 176 ( $M^+ - C_6H_5OC_6H_4SO_2H$ , 28%); 170 ( $C_6H_5OC_6H_5^+$ , 100%); 161 (39%); 141 (36%); 119 (29%); 105 (41%); 77 (41%).

all-trans-4,9-Dimethyl-2,4,8,10-dodecatetraen-6-in-1,12-diol (5) ( $C_{14}H_{18}O_2$ ; MG.: 218,29) aus 4,9-Dimethyl-2,4,8,10-dodecatetraen-6-in-1,12-dial (4)<sup>19</sup>. 8,35 g 4<sup>20</sup> wurden in 780 ml Tetrahydrofuran warm gelöst, mit 130 ml 2-Propanol versetzt, auf 0° abgekühlt und langsam mit 3,0 g Natriumborhydrid portionenweise versetzt, ohne dabei die Innentemperatur auf über 3° ansteigen zu lassen. Man rührte 30 Min. bei 0°, versetzte daraufhin mit Eis und Wasser und extrahierte mit Essigester. Nach dem Neutralwaschen wurde die organische Phase getrocknet und im Rotationsverdampfer (RV.) von den Lösungsmitteln befreit. Der Rückstand wurde aus Essigester/Hexan kristallisiert: 3,4 g (40%) 5, Smp. 118°–121°. Aus der Mutterlauge wurden weitere 4,1 g (48,1%) 5 vom Smp. 116°–120° erhalten. Aus Methylenchlorid/Hexan umkristallisiert: hellgelbe Kristalle, Smp.: 118°–121°; Rf 0,32 (Äther). – UV. (Hexan): 327 (4,558); 348 (4,575). – IR. (KBr): 3314 (Alkohol); 2156 (Dreifachbindung); 1634, 1596, 1564 (Polyen); 960 (*trans*-disubstituierte Doppelbindung). – <sup>1</sup>H-NMR. (( $CH_2$ )<sub>2</sub>SO): 1,99 (*s*, 6 H, 2 × CH<sub>3</sub>); 4,09 (*d* verbreitert, *J* = 4,0, 4 H, CH<sub>2</sub>—O); 4,40–5,10 (*br.*, 2 H, OH); 5,78 (*s* schwach verbreitert, 2 H, CII olefinisch); 5,94 (*d* × *t* schwach verbreitert, *J*<sub>a</sub> = 15,0, *J*<sub>t</sub> = 4,0, 2 H, CH olefinisch); 6,40 (*d* schwach verbreitert, *J* = 15,0, 2 H, CII olefinisch). – <sup>13</sup>C-NMR. (( $CH_3$ )<sub>2</sub>SO): 15,2 (*q*, C(7) + C(7')<sup>21</sup>); 61,6 (*t*, C(1) + C(1')) 95,4 (*s*, C(6) + C(6')); 109,4 (*d*, C(5) + C(5')); 131,4 und 132,8 (2 *d*, C(2) + C(2') und C(3) + C(3')); 145,6 (*s*, C(4) + C(4')). – MS. (*m/e*): 218 ( $M^+$ , 100%); 185 (10%); 169 (21,5%); 159 (26%); 157 (34%); 155 (30%); 142 (47%); 129 (42%); 128 (39%); 115 (33%); 105 (34%); 91 (49%); 77 (36%).

all-trans-1,12-Dichloro-4,9-dimethyl-2,4,8,10-dodecatetraen-6-in (6) ( $C_{14}H_{16}Cl_2$ ; MG.: 255,18) aus 5. In eine Lösung von 75 ml Methylenchlorid, 4 ml Pyridin und 4 ml Dimethylformamid wurde bei –15° während 20 Min. trockenes Phosgen eingeleitet<sup>22</sup>. Nach dem Spülen mit Stickstoff wurden 5,4 g 5, gelöst in 17 ml Dimethylformamid und 30 ml Methylenchlorid, bei –15° zugegeben. Man rührte anschliessend 30 Min. bei 0°, versetzte mit einer 2proz. Natriumacetatlösung und extrahierte mit Methylenchlorid. Nach dem Neutralwaschen, Trocknen und Entfernen der Lösungsmittel wurde der Rückstand aus Hexan kristallisiert: 3,1 g (49,2%) 6 vom Smp. 114°–116°. Aus der Mutterlauge wurden weitere 0,8 g (12,7%) 6 vom Smp. 112°–116° isoliert. Aus Hexan 3mal umkristallisiert: hellgelbe Kristalle, Smp.: 115°–117°; Rf = 0,90 (Äther). – UV. (Hexan): 332 (4,710); 353 (4,680). – IR. (KBr): 1627, 1564 (Polyen), 966 (*trans*-disubstituierte Doppelbindung). – Raman (5682 Å): 2180 (Dreifachbindung); 1625, 1563 (Polyen). – <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 2,05 (*s*, 6 H, 2 × CH<sub>3</sub>); 4,16 (*d*, *J* = 6,0, 4 H, CII<sub>2</sub>Cl); 5,72 (*s*, 2 H, CH olefinisch); 5,88 (*d* × *t*, *J*<sub>a</sub> = 16,0, *J*<sub>t</sub> = 6,0, 2 H, CH olefinisch); 6,40 (*d*, *J* = 16,0, 2 H, CH olefinisch). – <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 15,3 (*q*, C(7) + C(7')<sup>21</sup>); 45,1 (*t*, C(1) + C(1')); 96,0 (*s*, C(6) + C(6')); 112,2 (*d*, C(5) + C(5')); 126,5 und 136,5 (2 *d*, C(2) + C(2') und C(3) + C(3')); 145,1 (*s*, C(4) + C(4')). – MS. (*m/e*): 256 ( $M^+$ , 39,8%); 254 ( $M^+$ , 59%); 219 ( $M^+$  (254) – Cl, 73%); 183 ( $M^+$  (254) – (ICl + Cl), 83,4%); 155 (82%); 141 (59%); 128 (63%); 115 (68%); 91 (100%).

all-trans-15,15'-Dehydro-β-carotin (7) ( $C_{40}H_{54}$ ; MG.: 534,8) aus 2 und 6. 8,2 g 2 wurden in 40 ml Dimethylacetamid gelöst, auf 0° abgekühlt und mit 10,3 g fein zerriebenem Natriumhydroxid versetzt. Man rührte 10 Min. bei 0° und gab 2,9 g 6, gelöst in 15 ml Dimethylacetamid, zu. Anschliessend wurde zuerst 30 Min. bei 0° und daraufhin 24 Std. bei RT. weitergerührt. Man versetzte mit Hexan. Nach dem Waschen und Trocknen wurden die Lösungsmittel im RV. entfernt. Der Rückstand wurde in Benzol gelöst und mit 3,0 g Aktivkohle und 7,0 g Silicagel versetzt. Nach dem Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels wurde in 50 ml Hexan aufgenommen, mit 20 mg Jod versetzt und während 6 Std. mit der IR.-Lampe<sup>23</sup> zur Isomerisierung unter Rückfluss ge-

<sup>19</sup>) Zur Herstellung von 4 vgl. [14].

<sup>20</sup>) Analysenreines Material.

<sup>21</sup>) Zur Nummerierung des Kohlenstoffgerüsts vgl. die Formeln in den Abbildungen der entsprechenden <sup>13</sup>C-NMR.-Spektren.

<sup>22</sup>) Mit äquimolaren Mengen von kristallinem Dimethylformamidchlorid lassen sich unter den hier beschriebenen Reaktionsbedingungen die gleichen Ausbeuten an kristallinem 6 erzielen.

<sup>23</sup>) IR.-Lampe: Philips IR., 250 W 13372 E/06.

kocht. Nach dem Einengen der Lösung kristallisierten 2,1 g (34,6%) **7** vom Smp. 128°–135°. Aus der nachisomerisierten<sup>24</sup>) Mutterlauge wurden weitere 1,1 g (18,1%) **7** vom Smp. 131°–135° isoliert. – Aus Hexan 4mal umkristallisiert: rotviolette Kristalle, Smp.: 152°–155°;  $R_f = 0,65$  (Äther/Hexan 1:1). – UV. (Hexan): 429 (4,978); 454 (4,895). – IR. (KBr): 1629, 1556 (Polyen); 965, 955 (*trans*-disubstituierte Doppelbindung). – Raman (5682 Å): 2140 (Dreifachbindung); 1560, 1540 (Polyen). – <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 1,03 (s, 12 H, 4 × CH<sub>3</sub>); 1,20–2,25 (m strukturiert, 12 H, 6 × CH<sub>2</sub>); 1,72 (s, 6 H, 2 × CH<sub>3</sub>); 1,98 (s, 6 H, 2 × CH<sub>3</sub>); 2,12 (s, 6 H, 2 × CH<sub>3</sub>); 5,71 (s schwach verbreitert, 2 H, CH olefinisch); 6,09 (d verbreitert,  $J = 11,0$ , 2 H, CH olefinisch); 6,17 (s schwach verbreitert, 4 H, CH olefinisch); 6,30 (d schwach verbreitert,  $J = 14,0$ , 2 H, CH olefinisch); 6,75 (d × d verbreitert,  $J = 14,0$ ,  $J = 11,0$ , 2 H, CH olefinisch). – <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 12,8 (q, C(17) + C(17')<sup>24</sup>); 15,3 (q, C(16) + C(16')); 19,4 (t, C(3) + C(3')); 21,7 (q, C(18) + C(18')); 29,0 (q, C(19) + C(19') + C(20) + C(20')); 33,2 (t, C(4) + C(4')); 34,4 (s, C(1) + C(1')); 39,9 (t, C(2) + C(2')); 98,2 (s, C(15) + C(15')); 110,6 (d, C(14) + C(14')); 127,1, 127,4, 130,2, 135,0, 137,6 (5 d, C(7) + C(7'), C(8) + C(8'), C(10) + C(10'), C(11) + C(11'), C(12) + C(12')<sup>25</sup>); 129,5 (s, C(5) + C(5')); 137,4 (s, C(9) + C(9')); 138,0 (s, C(6) + C(6')); 146,5 (s, C(13) + C(13')). – MS. (*m/e*): 534 (*M*<sup>+</sup>, 100%); 397 (14%).

all-*trans*-15,15'-Dehydro-β-carotin (**7**) (C<sub>40</sub>H<sub>54</sub>; MG.: 534,8) aus **3** und **6**. 1,0 g **3** wurde in 10 ml Dimethylacetamid gelöst und bei 0° mit einer Lösung von 1,26 g Natriumhydroxid in 1,26 ml Wasser versetzt. Nach 10 Min. Rühren bei 0° wurden 440 mg **6**, gelöst in 10 ml Dimethylacetamid, zugegeben und anschliessend 24 Std. bei RT. geführt. Nach der Aufarbeitung (analog der Extraktion und der Nachbehandlung von **7**, hergestellt aus **2** und **6**), erhielt man 310 mg (36%) kristallines **7** vom Smp. 128°–135°. Aus der nachisomerisierten Mutterlauge wurden weitere 170 mg (21%) **7** vom Smp. 130°–135° isoliert. Für die analytischen und spektroskopischen Daten vgl.: **7** aus **2** und **6**.

all-*trans*-Carotin (**8**) (C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>; MG.: 536,8) aus **7**. Nach [11].

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. W. Johnson, *Chemistry & Ind.* 1963, 1119; M. Chaykovsky & E. J. Corey, *J. org. Chemistry* 28, 254 (1963); A. W. Johnson, *Ylid Chemistry*, Acad. Press, New York and London 1966, 351.
- [2] M. Julia & D. Arnould, *Bull. Soc. chim. France* 1973, 746.
- [3] Vgl. auch: Deutsche Offenlegungsschrift (DOS) Nr. 2202689, 20.1.1972; Deutsche Offenlegungsschrift (DOS) Nr. 2305267, 2.2.1973; Deutsche Offenlegungsschrift (DOS) Nr. 2355898, 8.11.1973.
- [4] G. W. Fenton & C. K. Ingold, *J. chem. Soc.* 1930, 705.
- [5] M. Julia & D. Arnould, *Bull. Soc. chim. France* 1973, 743.
- [6] A. Fischli & H. Mayer, *Helv.* 58, 1492 (1975).
- [7] F. G. Bordwell & W. S. Matthews, *J. Amer. chem. Soc.* 96, 1214 (1974); F. G. Bordwell & W. S. Matthews, *J. Amer. chem. Soc.* 96, 1216 (1974).
- [8] C. M. Suter, *J. Amer. chem. Soc.* 53, 1112 (1931).
- [9] Vgl. auch: W. E. Truce & A. M. Murphy, *Chem. Rev.* 48, 69 (1951).
- [10] H. H. Bosshard, R. Mory, M. Schmid & Hch. Zollinger, *Helv.* 42, 1653 (1959).
- [11] O. Isler, H. Lindlar, M. Montavon, R. Rüegg & P. Zeller, *Helv.* 39, 249 (1956).
- [12] M. Jauletat, J. B. Grutzner & J. D. Roberts, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 65, 288 (1970).
- [13] W. Bremser & J. Paust, *Org. magn. Resonance* 6, 433 (1974).
- [14] O. Isler, H. Gutmann, H. Lindlar, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser & P. Zeller, *Helv.* 39, 463 (1956).

<sup>24</sup>) Die Mutterlauge wurde nochmals mit Jod durch Erhitzen mit einer IR.-Lampe während 6 Std. zum Rückfluss gekocht.

<sup>25</sup>) Für die exakte Zuordnung dieser Resonanzsignale siehe Fussnote <sup>16</sup>).