

b) *Ohne Lösungsmittel*. Ein Gemisch von 18,6 g (0,060 Mol) 1,4-Dijodbutan und 2,6 g (0,040 Grammatom) Zinkstaub wurde in der oben beschriebenen Apparatur unter Rühren innerhalb von 10 Min. auf $150^{\circ} \pm 2^{\circ}$ (Ölbadtemperatur) aufgeheizt und das gebildete Äthylen mit Stickstoff durch fünf Waschflaschen, welche je 0,2 g Brom in 50 ml Chloroform enthielten, geleitet. Die Reaktion wurde nach 8,5 Std. unterbrochen, nachdem ca. 1 g Brom verbraucht worden war, was der Bildung von 0,175 g (7,8%) Äthylen, bezogen auf eingesetztes Zink, entspricht.

Bei einem analogen Versuch mit 20 g 1,4-Dichlorbutan und 6,75 g Zinkstaub unter gleichen Bedingungen hatte sich nach 5,5 Std. kein Äthylen gebildet. Übliche Aufarbeitung lieferte das Ausgangsmaterial quantitativ zurück.

SUMMARY.

A number of 1,4-elimination reactions proceeding with concomitant fragmentation according to scheme (1) are reviewed. It is pointed out that one of the simplest cases of this mechanistic type has hitherto remained unnoticed, viz. the elimination of halogen from saturated 1,4-dihalides with formation of two olefinic bonds according to scheme (11).

This kind of reaction is shown to occur. Thus treatment of the *cis* and *trans* isomers of 1,4-dibromo- and diiodocyclohexane with zinc in boiling dioxane affords high yields of diallyl. The elimination of halogen from 1,4-dihalobutanes proceeds less readily and in lower yields. A possible cause of this difference in reactivity is discussed.

The formation of diallyl from *cis* 1,4-dibromo- and diiodocyclohexane provides chemical evidence for the structure and configuration of these dihalides.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

73. Carotinoidsynthesen XV¹⁾.

Kristallisiertes *d,l*- α -Carotin

von C. H. Eugster und P. Karrer.

(I. III. 55.)

Wenn man Octen-(4)-dion-(2,7) mit einer Mischung zweier verschiedener Acetylenverbindungen kondensiert, erhält man nach partieller Hydrierung und Wasserabspaltung alle drei zu erwartenden Polyene. Auf diese Weise erhielten wir bei Verwendung der Acetylenverbindungen I und II *d,l*- α -Carotin²⁾ und von I und III γ -Carotin³⁾.

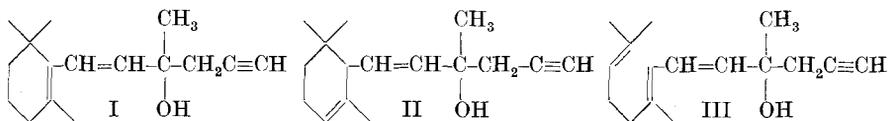
Mengenmässig tritt das gesuchte unsymmetrische Carotin hinter den symmetrisch gebauten Farbstoffen zurück. Bei der Synthese des

¹⁾ XIV. Mitteilung Helv. **36**, 1783 (1953).

²⁾ Helv. **33**, 1952 (1950).

³⁾ Helv. **36**, 1783 (1953).

d,l- α -Carotins mussten wir uns damals damit begnügen, dieses neue Carotinoid chromatographisch durch Mischchromatogramm und durch sein charakteristisches Absorptionsspektrum nachzuweisen. Kristallisiert wurde das reine, isomerenfreie *d,l*- α -Carotin damals nicht.



Inzwischen haben wir, da uns die Racemform aus einem anderen Grunde interessierte, die Synthese wiederholt. Durch einige Verbesserungen gelang es unschwer, nach dem früher verwendeten Verfahren so viel kristallisiertes Rohcarotin herzustellen, dass daraus *d,l*- α -Carotin rein und kristallisiert abgetrennt werden konnte. Inzwischen ist *d,l*- α -Carotin von *H. H. Inhoffen* und Mitarbeitern¹⁾ auf einem anderen, sehr stufen- und verlustreichen Weg, frei von β -Carotin und ϵ_1 -Carotin, erstmals kristallisiert erhalten worden. Unser reines *d,l*- α -Carotin schmilzt bei 159–160° (Vakuumkapillare, uncorr.) in Übereinstimmung mit den Angaben von *Inhoffen* et al. Die optisch aktive Form schmilzt bei 187–188° (korr.). Aus Schwefelkohlenstoff-Isopropanol erhielten wir *d,l*- α -Carotin in roten, zu Büscheln vereinigten Blättchen, welche Metallglanz aufweisen. Es ist leichter löslich als das natürliche Isomere. Chromatographisch trennt es sich schwerer von β -Carotin als die optisch aktive Form. In Hexan wurden folgende Maxima gemessen (Unicam SP 500) (siehe Kurve):

| | | | | | |
|-------------------|-------|------|-------|--------|------------|
| λ_{\max} | 267 | 330 | 422,5 | 446 | 774 $m\mu$ |
| ϵ_{\max} | 26900 | 7100 | 97900 | 144800 | 131000 |

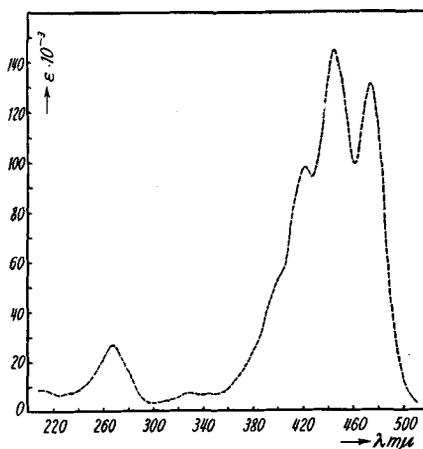


Fig. 1.

d,l- α -Carotin in Hexan $c = 1,27 \cdot 10^{-5}$ molar

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. **588**, 117 (1954).

Diese Werte stimmen sehr gut mit den Angaben von *Zechmeister & Polgar*¹⁾ für natürliches α -Carotin überein und liegen etwas höher als *Inhoffen et al.* für ihr Präparat angegeben haben.

Die Bemerkung dieser Autoren, dass das früher von uns dargestellte *d,l*- α -Carotin „anscheinend hauptsächlich als unreines β -Carotin anfiel, wie der Schmelzpunkt von 171° zeigt“, ist unverständlich, da wir selber in unserer Abhandlung schrieben, dass die genannten Kristalle vom Smp. 171° eine Mischung von β - und α -Carotin waren, aus denen wir hierauf durch chromatographische Trennung reines β -Carotin und chromatographisch einheitliches *d,l*- α -Carotin gewonnen haben.

Unser *d,l*- α -Carotin wird gegenwärtig auf Vitamin-A-Wirkung quantitativ geprüft.

Die vorliegende Untersuchung wurde mit Mitteln des *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* ausgeführt. Wir danken dieser Stiftung bestens für die Unterstützung.

Experimentelles. Je 25 g Oxypropinylverbindung I und II wurden in 200 ml Äther mit der berechneten Menge Äthylmagnesiumbromidlösung (aus reinstem, im Hochvakuum sublimiertem Magnesium) in die Di-magnesiumverbindungen übergeführt und dann mit 6,8 g Octendion in 40 ml Toluol unter Rückflusskochen inert 5 Min. versetzt. Nach weiteren 2 Std. Kochen und Stehen über Nacht erhielten wir nach der üblichen Aufarbeitung und Chromatographie an 500 g Al_2O_3 (Akt. I, *Merck*) 20 g Tetraol. Dieses wurde teils in Benzol, teils in Dioxan mit *Lindlar*-Katalysator²⁾ partiell an der Acetylenbindung hydriert. Die Wasserabspaltung geschah in Portionen zu 50 ml einer 4-proz. Lösung des Tetraols in Toluol mittels 200 mg p-Toluolsulfosäure in Toluol. Kochzeit 70 Sek. Neutralisation durch Zugabe von Triäthylamin im Überschuss. Nach der Isomerisation mit Jod und der üblichen Aufarbeitung wurde an Al_2O_3 das α - und β -Carotin-Gemisch vom ϵ_1 -Carotin und Stereoisomeren abgetrennt und aus Petroläther-Isopropanol kristallisiert. Aus 350 mg Mischkristalliat erhielten wir dann durch erneutes, sorgfältiges Chromatographieren an Al_2O_3 ca. 50 mg reines *d,l*- α -Carotin, das zur weiteren Reinigung aus CS_2 -Isopropanol und Toluol-Methanol kristallisiert wurde.

$C_{40}H_{56}$ (536,85) Ber. C 89,48 H 10,52% Gef. C 89,23 H 10,59%

Zusammenfassung.

Es werden Herstellung und Eigenschaften von reinem kristallisiertem *d,l*- α -Carotin beschrieben.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **65**, 1522 (1952).

²⁾ Helv. **35**, 446 (1952).