

144. Carotinoid-Synthesen IX.

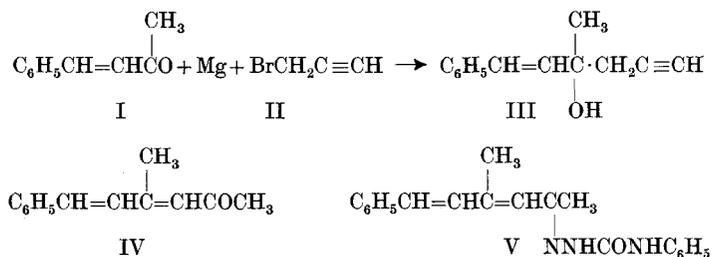
Stereoisomere 1,18-Diphenyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-nonaene

von C. H. Eugster, C. Garbers und P. Karrer.

(2. IV. 52.)

β -, α -, γ -Carotin und viele ihrer Substitutionsprodukte enthalten in den Kohlenstoffringen eine Doppelbindung. Man kennt auch einige Carotinoidpigmente mit zwei Doppelbindungen im Ring, so Anhydro-eschscholtzanthin¹⁾ und Vitamin A₂²⁾. Es schien uns von Interesse, auch einen Kohlenwasserstoff der Carotinoidreihe herzustellen, der endständige Kohlenstoffringe mit drei Doppelbindungen, d. h. aromatische Gruppen, enthält. Wir haben aus diesen Erwägungen heraus das 1,18-Diphenyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-nonaen (VIII) dargestellt.

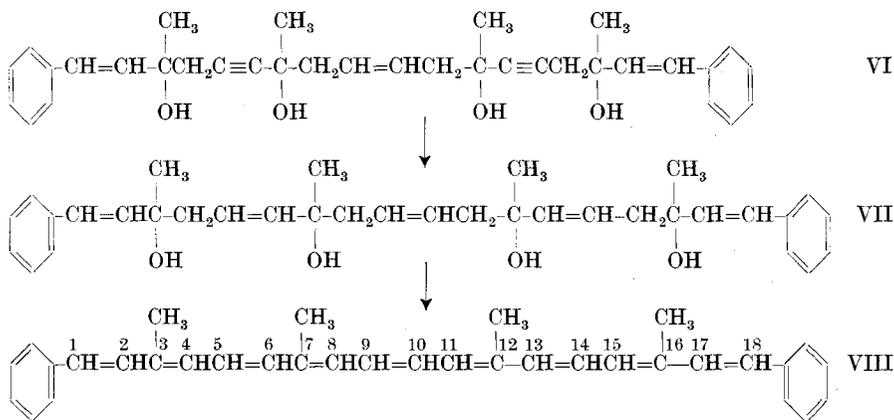
Benzal-aceton (I) liess sich mit Propargylbromid (II) und Magnesium zum 1-Phenyl-3-methyl-hexen-(1)-in-(5)-ol-(3) (III) umsetzen. Diese Verbindung bildet ein Silber- und ein Quecksilbersalz und gibt sich damit als Acetylderivat zu erkennen. Eine isomere Allenstruktur wird ferner durch das IR.-Spektrum, in welchem die Acetylenbande sichtbar ist (Fig. 1; s. auch die Acetylenbande im IR.-Spektrum der Substanz Fig. 2), sowie durch den negativen Ausfall der *Doeuvre*-Reaktion (Nachweis von C=CH₂ durch Formaldehydbestimmung nach dem Abbau mit Ozon) ausgeschlossen. Im weiteren ist für die Struktur III der Verbindung beweisend, dass sie beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure im Vakuum in 1-Phenyl-3-methyl-hexadien-(1,3)-on-(5) (6-Phenyl-4-methyl-hexadien-(3,5)-on-(2)) (IV) übergeht (kristallisiert, Smp. 53°). Von diesem wurde ein Phenylsemicarbazon V dargestellt, Smp. 190°, ferner ein Semicarbazon mit Smp. 196°.



¹⁾ P. Karrer & E. Leumann, Helv. 34, 445 (1951).

²⁾ K. R. Farrer, J. C. Hamlet, H. B. Henbest & E. R. H. Jones, Chem. and Ind. 1951, 49.

Die Magnesiumverbindung des Acetylderivates III haben wir mit Octen-(4)-dion-(2,7) umgesetzt und dabei das Gemisch stereoisomerer Tetraole der Formel VI erhalten. In diesem wurden die Acetylenbindungen katalytisch zu Äthylenbindungen reduziert. Aus dem so erhaltenen Tetraol-Gemisch VII haben wir mittels Toluolsulfonsäure in Toluollösung durch Erhitzen (2 Minuten) Wasser abgespalten. Aus der tief rotgelb gewordenen Reaktionslösung konnten fünf kristallisierte Pigmente, Kohlenwasserstoffe, isoliert werden, von welchen vier die Konstitution VIII besitzen.



Die Trennung der Verbindungen erfolgte durch Chromatographie an Aluminiumoxyd.

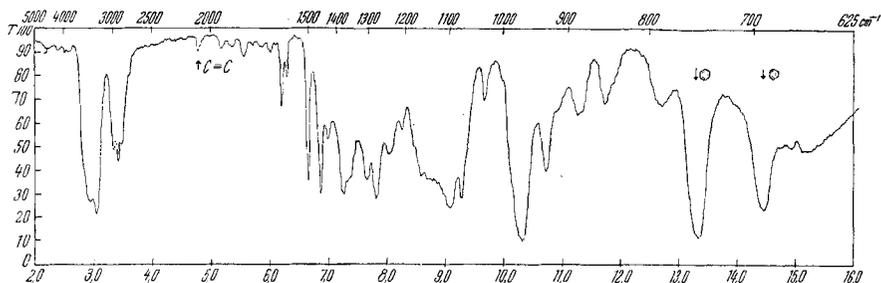
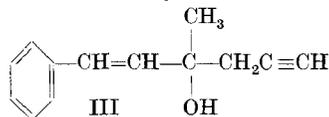


Fig. 1.



Das in grösster Menge anfallende Pigment ist das trans-Isomere, trans-1,18-Diphenyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-nonaen. Es kristallisiert in kupferroten Blättchen, die bei 210° schmelzen und ist eine relativ beständige Substanz. Das Absorptionsspektrum der Ver-

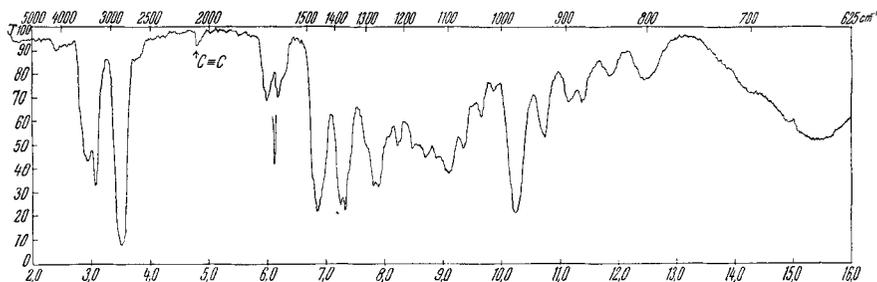


Fig. 2.

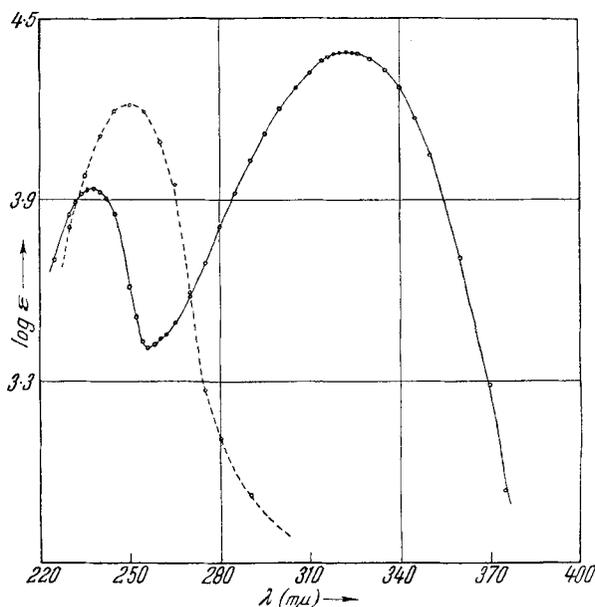
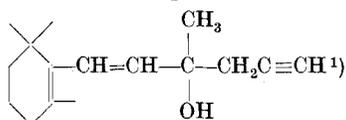


Fig. 3.

1. Kurve $\text{---}\circ\text{---}$ 1-Phenyl-3-methyl-hexadien-(1,3)-on-(5), $c = 2,943 \cdot 10^{-5}\text{-m.}$
in 95-proz. Äthanol.
2. Kurve $\text{---}\circ\text{---}$ 1-Phenyl-3-methyl-hexen-(1)-in-(5)-ol-(3), $c = 3,447 \cdot 10^{-5}\text{-m.}$
in Cyclohexan.

bindung in Schwefelkohlenstoff zeigt Absorptionsmaxima bei 541, 502 und 472 $\text{m}\mu$, dasjenige in Benzol bei 520,5, 487 und 452 $\text{m}\mu$.

¹) Acetylenstruktur sichergestellt, siehe *P. Karrer & C. H. Eugster*, *Helv.* **33**, 1172 (1950). Die Infrarot-Spektren der (flüssigen) Substanzen wurden durch Herrn Dr. *H. Günthardt* (ETH.) ausgeführt.

Fig. 4 gibt die Absorptionsspektren des *trans*-1,18-Diphenyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-nonaens in verschiedenen Lösungsmitteln wieder. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit violett-blauer Farbe; die Lösung zeigt im Spektroskop eine breite Bande bei 561 $m\mu$.

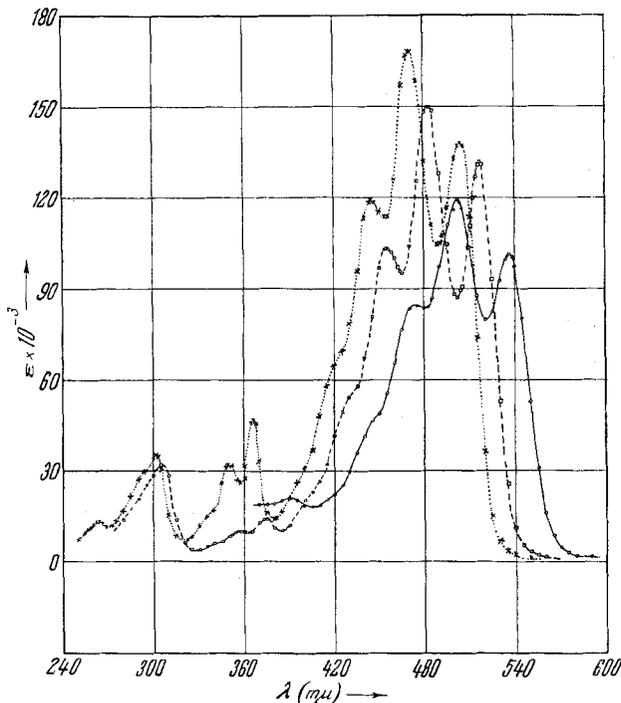


Fig. 4.

trans-1,18-Diphenyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-nonaen.

1. Kurve —○—○— in Schwefelkohlenstoff, $c = 6,69 \cdot 10^{-6}$ -m.
2. Kurve ...×...×... in Cyclohexan, $c = 6,791 \cdot 10^{-6}$ -m.
3. Kurve - - - - - in Benzol, $c = 5,915 \cdot 10^{-6}$ -m.

Aus der Adsorptionszone, die im Chromatogramm scharf abgegrenzt von derjenigen des *trans*-1,18-Diphenyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-nonaens unter diesem lag, wurde eine erste *cis*-Form deselben Pigments isoliert. Wir bezeichnen sie als *cis*-Form I des 1,18-Diphenyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-nonaens. Die Verbindung kristallisiert in feinen, roten Nadeln. Bei Beobachtung im Mikroskop sieht man, dass die Kristalle bei 163—166° eine Veränderung erleiden und hierauf bei 210° (dem Schmelzpunkt der *trans*-Form) schmelzen. Die *cis*-Form I besitzt in Schwefelkohlenstofflösung Absorptionsmaxima bei 522 und 489 $m\mu$, in Benzol bei 502 und 471 $m\mu$. Fügt man zu einer Lösung des Pigments eine Spur Jod, so verschieben sich

innerhalb 3—5 Minuten die Absorptionsbanden und gehen in diejenigen der trans-Verbindung über. Absorptionsspektrum der cis-Form I vgl. Fig. 5.

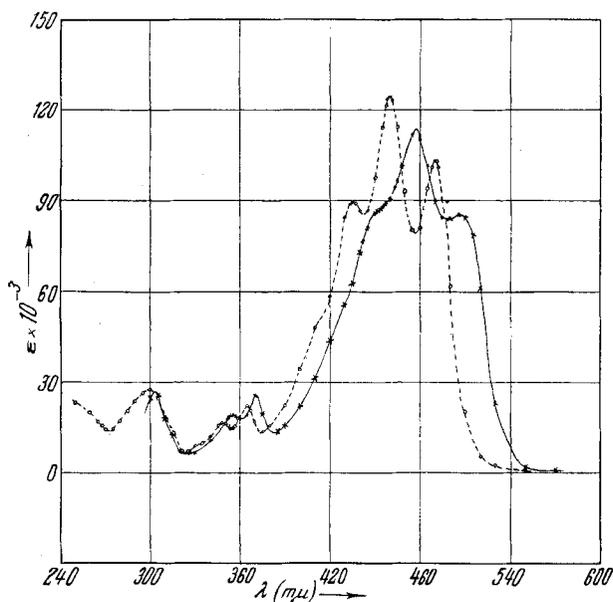


Fig. 5.

cis-Form I des 1,18-Diphenyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-nonaens.

1. Kurve - - - - - in Cyclohexan, $c = 1,028 \cdot 10^{-5}$ -m.
2. Kurve - x - x - in Benzol, $c = 8,073 \cdot 10^{-6}$ -m.

Scharf abgetrennt von der Absorptionszone der cis-Form I lag unterhalb dieser im Chromatogramm eine Farbzone, aus der sich die cis-Form II isolieren liess. Cis-Form II kristallisiert in roten, gekrümmten Nadeln, schmilzt bei $159,5^{\circ}$ (Beobachtung im Mikroskop), um hierauf wieder fest zu werden und ein zweites Mal bei 210° (Smp. der trans-Form) flüssig zu werden. Ihre Absorptionsmaxima liegen in verschiedenen Lösungsmitteln nur 2—6 $m\mu$ kürzerwellig als diejenigen der cis-Form I: in Schwefelkohlenstoff bei 520, 488 $m\mu$, in Benzol bei 499, 468 und 443 $m\mu$. Vgl. auch die Absorptionsspektren Fig. 6. Durch Jod wird auch die cis-Form II innerhalb weniger Minuten in die trans-Form umgelagert.

Ein Vergleich der Absorptionsspektren der trans-Form mit denjenigen der cis-Form II und cis-Form I lässt erkennen, dass sich der für cis-Formen von Polyenen charakteristisch angesehene cis-peak¹⁾ bei unseren cis-Isomeren auch nachweisen lässt, und dass dieser vom Maximum der längstwelligsten Absorptionsbande (in Benzollösung) 142 $m\mu$ entfernt ist.

¹⁾ L. Pauling & L. Zechmeister, z.B. Chem. Rev. **34**, 267 (1944).

Eine dritte cis-Form III konnten wir aus Vorversuchen zur Abspaltung von Wasser aus dem Tetraol VII, wobei aber weniger lange mit Toluolsulfonsäure erhitzt worden war, in sehr kleiner Menge isolieren. Sie ist wahrscheinlich noch nicht ganz rein. In dem vorliegenden Rohzustand schmolzen die Kristalle bei ca. 195°. Die Absorptionsmaxima lagen in Schwefelkohlenstoff bei 532 und 496 m μ , in Benzol bei 510 und 479 m μ . Auch diese cis-Form wird durch eine Spur Jod schnell in die trans-Form umgelagert.

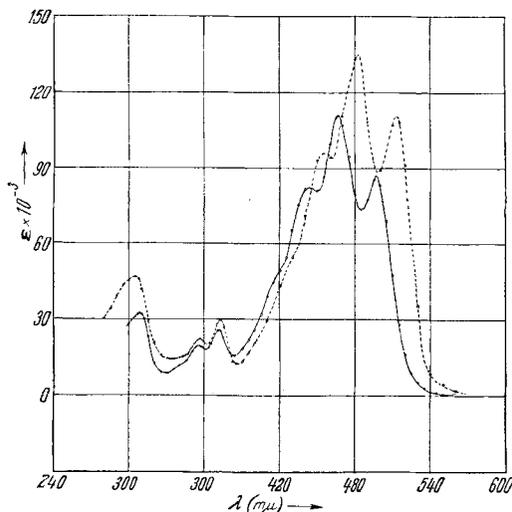


Fig. 6.

cis-Form II des 1,18-Diphenyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-nonaens.

1. Kurve $\text{---}\circ\text{---}$ in Benzol, $c = 9,02 \cdot 10^{-6}$ m.
2. Kurve $\text{---}\circ\text{---}$ dieselbe Lösung nach Zusatz von Jod.

Da die Absorptionsmaxima der cis-Formen I bzw. II in Schwefelkohlenstoff ca. 18 bzw. 20 m μ kürzerwellig liegen als diejenigen der trans-Form und in Benzollösung die Differenzen 15 bzw. 18 m μ betragen, müssen in den cis-Formen I und II nach Erfahrungen an anderen Polyenen mehrere cis-Bindungen vorhanden sein; in der cis-Form III ist deren Zahl voraussichtlich wesentlich niedriger.

Als weiteren Farbstoff isolierten wir in sehr kleiner Menge aus einer unteren Zone des Chromatogramms ein fünftes Pigment, über welches in einer späteren Arbeit Näheres mitgeteilt werden soll. Es kristallisiert in feinen Nadelchen und schmilzt bei ca. 165°. In Schwefelkohlenstoff zeigt sein nicht sehr scharfes Absorptionsspektrum Absorptionsmaxima bei 501, 469 m μ , in Benzol bei 482, 452 m μ , in Cyclohexan bei 473 und (443) m μ und in Petroläther bei 469 (438) m μ . Durch kleine Mengen Jod wird dieses Pigment nicht verändert.

Das Absorptionsspektrum des trans-1,18-Diphenyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-nonaens entspricht genau den Erwartungen.

Carotinoide mit 12 konjugierten Doppelbindungen besitzen in Schwefelkohlenstoff-Lösung als längstwellige Absorptionsbande eine solche mit Maximum bei ca. 540 m μ ; dieselbe Lage zeigt die längstwellige Absorptionsbande des trans-Diphenyl-tetramethyl-octadecanonaens. In diesem Pigment stehen 9 konjugierte Äthylenbindungen mit 2 Phenyl-Gruppen in Konjugation. Der Einfluss eines Phenylrestes auf das Absorptionsspektrum entspricht also genau demjenigen von 1,5 konjugierten Äthyldoppelbindungen, ein Befund, der mit früheren Erfahrungen in bester Übereinstimmung steht.

Experimenteller Teil.

1-Phenyl-3-methyl-hexen-(1)-in-(5)-ol-(3). 3,5 g Magnesium wurden mit 50 ml einer 1-proz. Quecksilber(II)-chlorid-Lösung übergossen. Nach Einsetzen einer reichlichen Gasentwicklung hat man die überstehende Flüssigkeit abgegossen und das Magnesium mit destilliertem Wasser und hierauf mit Alkohol ausgewaschen und im Vakuum bei 90° über Phosphorperoxyd getrocknet. Das so vorbereitete Magnesium wurde mit 160 ml trockenem Äther und einem Teil einer Lösung von 15,8 g Propargylbromid in 20 ml Äther zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe eines Jodkristalls begann die Reaktion, worauf man die gesamte Propargylbromid-Äthermischung innerhalb von 3 Std. eintrug. Nach Beendigung des Umsatzes haben wir das Reaktionsgemisch noch 15 Min. gekocht und in 1 cm³ der Lösung die Menge vorhandener *Grignard*-Verbindung mittels Komplexon III bestimmt.

Die berechnete Menge Benzalacetone (17,96 g) wurde in 30 ml trockenem Äther gelöst und hiezu die *Grignard*-Lösung unter starkem Rühren allmählich zugetropft. Nach einstündigem Erhitzen des Reaktionsgemisches wurde dieses mit Eis und verdünnter Schwefelsäure versetzt, die Ätherschicht abgetrennt, mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und destilliertem Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum blieb ein bräunlich-rotes Öl zurück, das man in 150 ml absolutem Methanol aufnahm und mit einer Lösung von 15 g *Girard*-Reagens P in 7,5 ml wasserfreier Essigsäure vermischte. Diese Lösung wurde 1 Std. am Rückfluss gekocht, hierauf mit Wasser, das 90% der berechneten Menge von Natriumhydrogencarbonat enthielt, versetzt und der Nichtketonanteil, das Acetylenderivat, mit Äther extrahiert. Den gewaschenen und getrockneten Ätherextrakt haben wir eingedampft und den Rückstand im Kugelrohr bei einer Badtemperatur von 85–90° und 0,02 mm Druck destilliert. Ausbeute an 1-Phenyl-3-methyl-hexen-(1)-in-(5)-ol-(3) 11,4 g.

$C_{13}H_{14}O$	Ber. C 83,84	H 7,58	akt. H (1 H)	0,541%
(186,16)	Gef. „ 84,05	„ 7,83	„	0,535% (heiss 0,77%)
	$n_D^{20} = 1,5652$	$D_4^{20} = 1,0191$		

Das UV.-Absorptionsspektrum (Fig. 3) zeigt ein Maximum bei 250 m μ (log $\epsilon = 4,21$).

Katalytische Hydrierung: 42,67 mg Subst. nahmen in Eisessig mit Platin als Katalysator 32,14 ml H₂ auf (0°/760 mm); ber. für 6 Mol.: 30,8 ml.

48,89 mg Subst. in 5 ml Äthanol und Platin als Katalysator absorbierten 36,02 ml H₂ (0°/760 mm); ber. für 6 Mol.: 35,28 ml.

47,06 mg Subst. in 5 ml Äthanol und 5-proz. Palladium-Bariumsulfat-Katalysator absorbierten 17,36 ml H₂ (0°/760 mm); ber. für 3 Mol.: 17,00 ml.

1-Phenyl-3-methyl-hexadien-(1,3)-on-(5). 2,5 g 1-Phenyl-3-methyl-hexen-(1)-in-(5)-ol-(3) wurden mit 2,4 g wasserfreier Oxalsäure in einem Glycerinbad im Vakuum langsam auf 70° erhitzt und 1 Std. bei dieser Temperatur gehalten, wobei Gasentwicklung auftrat. Nach dem Erkalten der Reaktionsmasse wurde diese in Äther gelöst, die Ätherlösung mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand

zwischen Petroläther (150 ml) und Methanol (100 ml 90-proz. CH_3OH) verteilt. Beide Schichten haben wir verdampft und die Rückstände im Hochvakuum destilliert. Sie gingen unter 0,03 mm Druck bei 79–85° über und kristallisierten bei Zimmertemperatur. Umkristallisation aus Petroläther bei –20°.

Ausbeute aus der Epiphase 0,25 g (Ausbeute aus der Hypophase 0,38 g). Beide Substanzen waren identisch und erwiesen sich als 1-Phenyl-3-methyl-hexadien-(1,3)-on-(5). Smp. 53°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$ (186,16) Ber. C 83,84 H 7,58% Gef. C 83,71 H 7,48%

Das Phenyl-semicarbazon wurde in üblicher Weise durch einstündiges Erhitzen in alkoholischer Lösung dargestellt und aus Äthanol und schliesslich aus Methanol umkristallisiert. Es schmolz bei 190°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}$ Ber. C 75,20 H 6,63 N 13,16%
(319,39) Gef. „ 75,19 „ 6,81 „ 13,28%

Das UV.-Absorptionsspektrum des Ketons in Alkohol (Fig. 3) weist Maxima bei 237 ($\log \epsilon = 3,93$) und 323 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4,39$), ein Minimum bei 257 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,41$) auf; in Cyclohexan-Lösung Absorptionsmaxima bei 234 und 317 $m\mu$, Minimum bei 252 $m\mu$.

Das UV.-Absorptionsspektrum von Cinnamalaceton in Alkohol stimmt mit demjenigen des vorgenannten Ketons praktisch überein: Absorptionsmaxima bei 234 und 319 $m\mu$, Minimum bei 252 $m\mu$.

Das UV.-Absorptionsspektrum des ebenfalls hergestellten Semicarbazons (Smp. 196°) besitzt Absorptionsmaxima bei 225 und 327 $m\mu$, ein Minimum bei 257 $m\mu$.

1-Phenyl-3-methyl-hexen-(1)-in-(5)-ol-(3) und 1-Phenyl-3-methyl-hexadien-(1,3)-on-(5) ergaben bei der Prüfung auf Methylen-Gruppen nach *Doewre* vollständig negative Resultate.

Aus alkoholischer Lösung des 1-Phenyl-3-methyl-hexen-(1)-in-(5)-ol-(3) fällt alkoholische Silbernitratlösung ein Silbersalz und alkalische Mercuricyanidlösung (100 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$, 46 g KOH in 400 ml H_2O) ein Quecksilbersalz aus.

Kondensation des 1-Phenyl-3-methyl-hexen-(1)-in-(5)-ols-(3) mit Octen-(4)-dion-(2,7). 13,31 g der genannten Acetylenverbindung wurden in 50 ml trockenem Äther gelöst und mit 200 mg Kupferchlorür versetzt. Das Reaktionsgefäss verband man mit einem Apparat, welcher erlaubte, das bei der nachfolgenden Reaktion entwickelte Gas zu messen. Hierauf wurde unter starkem Rühren durch einen Tropftrichter eine ätherische Lösung von Äthylmagnesiumbromid in 90 ml Äther hinzugegeben; diese enthielt 2 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ auf 1 Mol. angewandte Acetylenverbindung. Nachdem ungefähr die Hälfte der Äthylmagnesiumbromid-Lösung zugetropft war, schied sich ein dicker, weisser Niederschlag aus. Das während des Umsatzes entwickelte Äthan entsprach 2 Mol., berechnet auf 1 Mol. angewandte Acetylenverbindung. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf $\frac{1}{2}$ Std. unter Rückfluss erhitzt, wobei der ursprüngliche Niederschlag zu einem beinahe farblosen Öl zusammenschmolz. Hierauf gab man innerhalb 1 Std. und unter gleichzeitigem Erwärmen eine Lösung von 3,34 g Octendion, gelöst in 40 ml trockenem Äther, hinzu; dabei fiel augenblicklich ein dichter Niederschlag aus. Unter starkem Rühren wurde das Reaktionsgemisch schliesslich noch 45 Min. im Sieden gehalten, über Nacht stehengelassen und am folgenden Tag unter Eiskühlung mit 2-n. Schwefelsäure zersetzt. Die Ätherschicht haben wir abgetrennt, mit verdünnter Schwefelsäure, Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels blieben 16,2 g eines viskosen Öls zurück, welches wir aus einer Lösung von 50 ml Benzol an 200 g Aluminiumoxyd (*Brockmann*, Aktivität I) chromatographierten. Das Chromatogramm wurde mit den folgenden Lösungsmitteln entwickelt:

1. 200 ml Benzol; Rückstand 8,38 g viscoses Öl.
2. 200 ml Äther; Rückstand 1,21 g Öl.
3. 500 ml Methanol-Äther (1:3); 6,67 g Rückstand.
4. 200 ml Methanol; kein Rückstand.

Das durch die Kondensationsreaktion entstandene Tetraol bildete den Rückstand der Fraktion 3. Zur weiteren Reinigung wurde es in Äthylacetat-Lösung durch eine kleine Kolonne von Norit filtriert. Ausbeute 6,64 g rohes Tetraol.

Partielle Hydrierung des Tetraols VI zum Tetraol VII. 3,558 g des Tetraols VI wurden in 80 ml Äthylacetat mit 250 mg eines 0,7-proz. Pd-CaCO₃-Katalysators hydriert, wobei wir zur Beschleunigung der Reaktion mehrmals weitere Portionen von je 20 mg des Katalysators hinzufügten. Die Reduktion ging langsam vor sich. Schliesslich waren 346 ml Wasserstoff absorbiert (18°/721 mm), was der Aufnahme von ca. 2 Mol. pro 1 Mol. der Tetraol-Verbindung entspricht. Hierauf haben wir den Katalysator durch Filtration der Lösung durch eine kleine Kolonne von Calciumhydroxyd abgetrennt und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der Rückstand bestand aus dem rohen Tetraol VII.

Wasserabspaltung aus dem Tetraol VII. 400 mg im Vakuum geschmolzene Toluolsulfosäure wurden in 15 ml siedendem Toluol gelöst und diese Lösung in einem Guss zu derjenigen von 2,13 g des Tetraols VII in 100 ml siedendem Toluol hinzugefügt. Die Wasserabspaltung erfolgte schlagartig unter Rotfärbung der Lösung. Nach 2 Min. Kochen am Steigrohr unter Stickstoff kühlten wir die Flüssigkeit ab und gossen sie in einen Scheidetrichter, der gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung und ca. 200 ml Petroläther enthielt. Beim Durchschütteln schlug die Farbe der dunkeln Lösung nach tiefrot um, und es begann das gebildete Polyen in feinen Blättchen auszukristallisieren. Die Natriumhydrogencarbonat-Lösung wurde abgetrennt und die Toluol-Petroläther-Schicht mit Wasser gewaschen. Geringe Mengen in den Waschflüssigkeiten suspendierter Polyenkristalle haben wir durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff herausgelöst. Hierauf wurde die Toluol-Petroläther-Schicht zwecks Entfernung von hypophysischen Anteilen, 3mal mit je 33 ml 90-proz. Methanol ausgezogen und die Epiphase, zusammen mit dem Schwefelkohlenstoffextrakt, zur Trockene eingedampft. Den Rückstand hat man mit 30 ml Cyclohexan kurz aufgeköcht. Aus der Lösung kristallisierte die Hauptmenge des trans-1,18-Diphenyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-nonaens beim Erkalten aus. Es wurde abgenutscht und mit Petroläther gewaschen. Ausbeute 130 mg. Aus dem weiter unten beschriebenen Chromatogramm der Mutterlaugen an Aluminiumoxyd haben wir eine weitere Menge des trans-1,18-Diphenyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-nonaens gewonnen und aus Benzol umkristallisiert. Gesamtausbeute nach mehrmaliger Umkristallisation 130 mg.

Zur Analyse wurde der Farbstoff aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert. Er bildet sehr feine, viereckige Blättchen von kupferroter Farbe. Smp. 209—210°.



Die Lösungsfarbe der Verbindung in konz. Schwefelsäure ist indigoblau. Das Absorptionsspektrum dieser blauen Lösung lässt eine starke Absorptionsbande mit Schwerpunkt bei 561 m μ erkennen. In Methyl- und Äthylalkohol ist die Substanz fast unlöslich, sehr schwer löslich in Petroläther und Cyclohexan, leichter in Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Die Absorptionsspektren (bestimmt im *Beckman* Spektrophotometer) des trans-1,18-Diphenyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-nonaens sind in Fig. 4 dargestellt.

In Schwefelkohlenstoff: Absorptionsmaxima 536 m μ (log ϵ = 5,01), 501,5 m μ (log ϵ = 5,08), 475 m μ (log ϵ = 4,93). Absorptionsminima 520 m μ (log ϵ = 4,90), 480 m μ (log ϵ = 4,92).

In Benzol: Absorptionsmaxima 517 m μ (log ϵ = 5,12), 482,5 m μ (log ϵ = 5,18), 455,5 m μ (log ϵ = 5,01). Absorptionsminima: 502 m μ (log ϵ = 4,94), 465 m μ (log ϵ = 4,98).

In Cyclohexan: Absorptionsmaxima 503,5 m μ (log ϵ = 5,14), 470,5 m μ (log ϵ = 5,23), 445 m μ (log ϵ = 5,08). Absorptionsminima 488 m μ (log ϵ = 5,02), 453 m μ (log ϵ = 5,05).

Chromatographie der Mutterlauge. Die Mutterlaugen, aus denen keine weitere Kristallisation mehr erfolgte, haben wir eingedampft, den Rückstand in 20 cm³ Benzol gelöst und die Lösung an 410 g Aluminiumoxyd (*Brockmann*, Aktivität I—II), welches mit Benzol-Petroläther vorgewaschen worden war, chromatographiert. Die Entwicklung des

Chromatogramms erfolgte zuerst mit 500 ml Benzol-Petroläther (1:3) und hierauf mit 500 ml Benzol-Petroläther (1:1). In der Adsorptionssäule waren hierauf die folgenden Zonen zu beobachten:

Oberste Zone	2 cm, braun	Spektrum ohne Banden
1. Zone	0,5 cm, rot	Absorptionsmaximum in Benzol 515, 482 $m\mu$
2. Zone	2,5 cm, hellrot	Absorptionsmaximum in Benzol (517, 482), 432 $m\mu$
3. Zone	4 cm, tiefrot	Absorptionsmaximum in Benzol 517, 483, 454 $m\mu$
4. Zone	3 cm, orangerot	Absorptionsmaximum in Benzol 501, 472 $m\mu$
5. Zone	2 cm, orange	Absorptionsmaximum in Benzol 499, 470 $m\mu$
6. Zone	3 cm, gelborange	Absorptionsmaximum in Benzol 488, 461 $m\mu$
7. Zone	6 cm, gelb	Absorptionsmaximum in Benzol 482, 456 $m\mu$

Der Durchlauf des Chromatogramms war hellgelb und liess keine scharfe Absorptionsbanden erkennen. Alle Zonen des Chromatogramms waren scharf getrennt. Die Säule wurde hierauf in die einzelnen Zonen zerschnitten und letztere mit einer Mischung von Benzol und Methanol eluiert.

Zone 1. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck nahm man den Rückstand in wenig Schwefelkohlenstoff auf, filtrierte die Lösung und fügte abs. Äthylalkohol hinzu. Beim Reiben der Gefässwand kristallisierte eine kleine Menge der trans-Form des 1,18-Diphenyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-nonaens aus. Die Eigenschaften dieser Fraktion entsprachen den oben beschriebenen.

Zone 2. Auch aus dieser erhielten wir aus Schwefelkohlenstoff-Alkohol eine kleine Menge der trans-Form des Polyens. Die Mutterlaugen enthielten eine Substanz mit Absorptionsmaximum bei 452 $m\mu$ in Schwefelkohlenstoff-Lösung. Ihre Menge war gering, und sie konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Sie wurde nicht weiter untersucht.

Zone 3. Aus dieser konnte eine geringe Menge der trans-Verbindung in reinem Zustande kristallisiert werden.

Zone 4. Die eluierte Lösung haben wir im Vakuum in der Kälte eingedampft. Es hinterblieb ein kristalliner Rückstand, den wir ohne Erwärmen in wenig Schwefelkohlenstoff aufnahmen. Die filtrierte Schwefelkohlenstoff-Lösung wurde im Vakuum auf ein kleines Volumen eingedampft und hierauf allmählich unter Reiben mit abs. Alkohol versetzt. Hierauf kristallisierte die cis-Form I des Diphenyl-tetramethyl-octadeca-nonaens in feinen, roten Nadeln aus. Sie wurden noch einmal auf gleiche Weise umkristallisiert. Ausbeute 20 mg.



Beim langsamen Erhitzen der Verbindung beobachtet man bei 163—166° eine Umwandlung, ohne dass dabei ein eigentliches Schmelzen erfolgt. Hierauf schmilzt die Substanz bei 210°, dem Schmelzpunkt des trans-Isomeren (spektroskopische Beobachtung).

Absorptionsspektren:

Lösungsmittel .	Maxima	$\log \epsilon$	Minima	$\log \epsilon$
Benzol	477, 505 $m\mu$	5,06, 4,98	499 $m\mu$	4,97
Cyclohexan . .	437, 459,5, 490	4,95, 5,10, 5,01	442, 478	4,93, 4,90

Wenn man zu der Lösung der cis-Form I in Petroläther oder Cyclohexan oder Benzol oder Schwefelkohlenstoff einen Tropfen sehr verdünnter Jodlösung hinzufügt, gehen die Spektren der cis-Form I innerhalb 5 Min. in diejenigen der trans-Form des 1,18-Diphenyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-nonaens über.

Zone 5. Die Eluate wurden unter Vermeidung einer Erwärmung im Vakuum eingedampft und der kristalline Rückstand analog wie bei Zone 4 kristallisiert. Dabei wurde die cis-Verbindung II in Form feiner, gekrümmter Nadelchen erhalten. Ausbeute 12 mg.



Die Verbindung schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 159,5° und kristallisiert sofort wieder in Blättchen, welche hierauf bei 210° wieder flüssig werden (spektroskopische Beobachtung). Eine Probe der Verbindung wurde auf 130° erhitzt. Sie zeigte dann in Schwefelkohlenstoff Absorptionsbanden bei 520, 485 $m\mu$. Eine andere Probe erhitzten

wir auf 170°. Diese besass dann in Schwefelkohlenstoff-Lösung Absorptionsmaxima bei 539, 502 und 471 m μ (Maxima der trans-Form). Es ist damit bewiesen, dass die Umwandlung der cis- in die trans-Form beim ersten Schmelzen der Substanz (159,5°) stattfindet. Lösungen der cis-Form II lassen im Spektroskop folgende Maxima erkennen:

Petroläther-Lösung	482,5, 451 m μ
Cyclohexan-Lösung	488, 457 m μ
Benzol-Lösung	499, 468 m μ
Schwefelkohlenstoff-Lösung	520, 488 m μ

Das Spektrum der Benzollösung, gemessen im *Beckman*-Apparat, ergab Maxima: 498 m μ (log ϵ = 4,94), 467 m μ (log ϵ = 5,05), 442 m μ (log ϵ = 4,91). Minima: 486 m μ (log ϵ = 4,86) 449 m μ (log ϵ = 4,91).

Eine Spur Jod einer Lösung der cis-Form II zugesetzt verwandelt diese innerhalb weniger Minuten in die trans-Form.

Zone 6. Wir haben diese Zone in gleicher Weise aufgearbeitet wie die Zonen 4 und 5 und erhielten dabei ein Kristallisat bestehend aus feinen, haarförmigen Nadelchen. Ausbeute 5,8 mg. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei ca. 165°. Durch Jod-Zusatz wird die Lage der Absorptionsbanden dieser Verbindung nicht verschoben.

Die Schwefelkohlenstoff-Lösung des Pigmentes besitzt Absorptionsbanden bei 501, 469 m μ , die Lösung in Benzol bei 482, 452 m μ , die Lösung in Cyclohexan 473, 443 m μ , die Lösung in Petroläther bei 469, 438 m μ .

Aus Mutterlaugen von Vorversuchen zur Abspaltung von Wasser aus dem Tetraol VII, in welchem die Toluollösung des Tetraols mit Toluolsulfosäure kurze Zeit erhitzt worden war, konnte durch chromatographische Abtrennung eine weitere cis-Form des 1,18-Diphenyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-nonaens isoliert werden (cis-Form III). Die Verbindung trat nur in sehr geringer Menge auf und liess sich daher bisher nicht vollkommen rein darstellen. Im Rohzustand schmolz sie bei 195°. Über die Lage der Absorptionsmaxima in verschiedenen Lösungsmitteln ist in der Einleitung zu dieser Abhandlung berichtet worden. Durch Zufügen einer Spur Jod zur Lösung der cis-Form III wird diese in das trans-Diphenyl-tetramethyl-octadeca-nonaen umgewandelt.

Zusammenfassung.

Aus Benzalacetone, Propargylbromid und Magnesium wurde 1-Phenyl-3-methyl-hexen-(1)-in-(5)-ol-(3) (III) hergestellt, welches durch Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure im Vakuum in 1-Phenyl-3-methyl-hexadien-(1,3)-on-(5) (6-Phenyl-4-methyl-hexadien-(3,5)-on-(2)) (IV) übergeht.

Die Magnesiumverbindung des Acetylenderivates III liess sich mit Octen-(4)-dion-(2,7) zum Tetraol VI kondensieren, welches durch partielle Reduktion in das Tetraol VII übergeführt worden ist. Letzteres verliert beim Erhitzen mit Toluolsulfosäure in Toluol 4 Molekeln Wasser und geht in ein Gemisch von Farbstoffen über. Diese liessen sich chromatographisch trennen. In grösster Menge wurde die trans-Form des 1,18-Dimethyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-nonaens (VIII) erhalten; daneben wurden 3 cis-Formen dieser Verbindung isoliert (cis-Form I, cis-Form II und cis-Form III), die unter der Einwirkung von Jod leicht in die trans-Form übergehen.

Schliesslich wurde noch ein 5. Pigment in kleinen Mengen beobachtet, über welches in einer späteren Mitteilung genauere Angaben gemacht werden sollen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.