Von Bedeutung sind insbesondere die Säuren des *Krebs*'schen Citronensäure-Cyclus, deren Wirkung durch weitere Zugabe von Nicotinsäureamid noch verbessert werden kann. Den gleichen Effekt, wie mit dieser Kombination, erzielt man auch durch Verwendung von Adenin, Adenosin, Adenylsäure und Nicotinsäure.

Ausser Homogenaten von Nebennieren sind auch solche von Lebern (Kalb, Kaninchen) oder Nieren (Kalb) wirksam. Herz- und Hirn-Homogenate erwiesen sich unter den geprüften Versuchsbedingungen als wirkungslos.

Unsere Versuche zur Einführung von Sauerstoff in 11-Stellung von Steroiden mit Hilfe tierischer Organe legen nahe, eine entscheidende Beteiligung der Codehydrasen, des *Green*'schen Cyclophorasesystems und phosphorylierender Adenin-Verbindungen zusammen mit organspezifischen Proteinen der Nebenniere, Niere und Leber bei dieser Oxydation anzunehmen.

Forschungslaboratorien der *Ciba Aktiengesellschaft*, Basel,
Pharmazeutische Abteilung.

---

214. Carotinoidsynthesen VIII.
Synthese des Dodecapreno-β-carotins

von **P. Karrer** und **C. H. Eugster.**

(3. VII. 51.)

Die relative Beständigkeit des Decapreno-β-carotins[1]) und des Decapreno-ε_1-carotins[2]) liess erwarten, dass sich noch höhere Homologe des β-Carotins aufbauen lassen würden. Solche Verbindungen könnten für Betrachtungen über die Beziehung zwischen Konstitution und Farbe bei Carotinoiden einige Bedeutung besitzen.

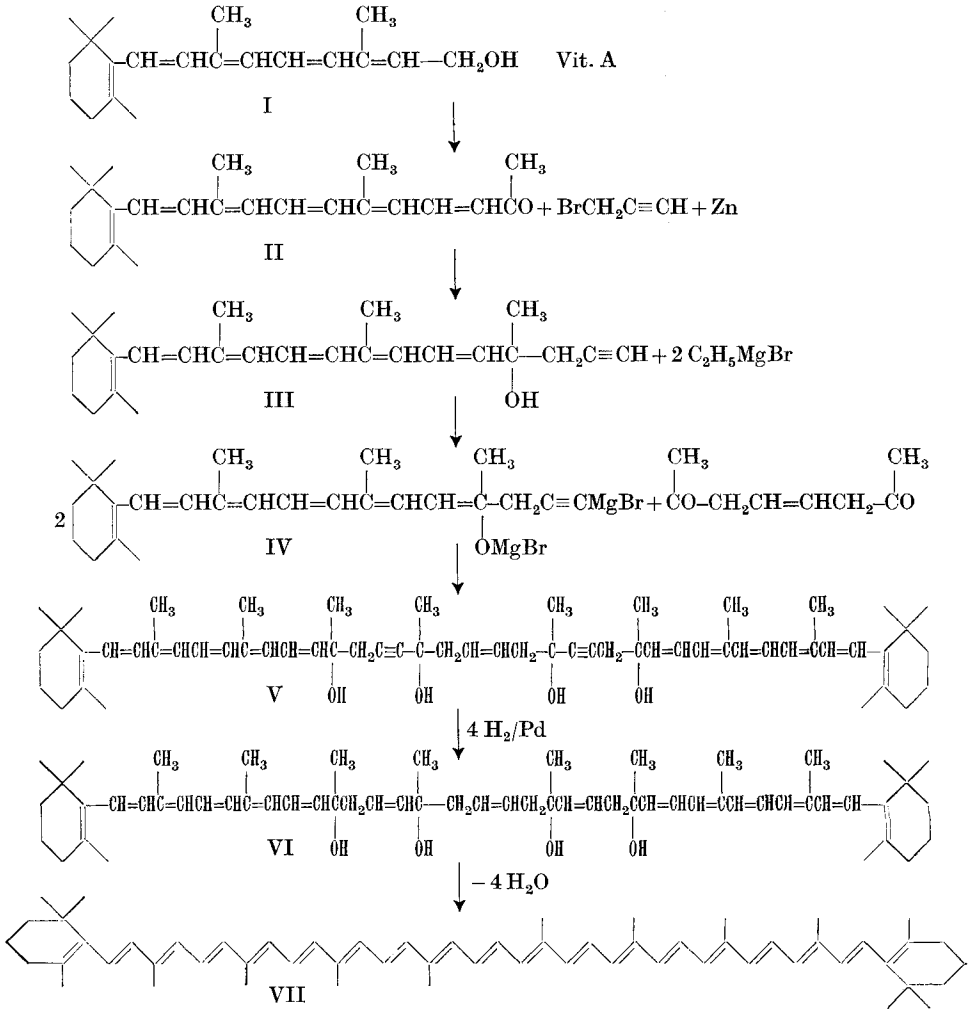
Die Synthese eines neuen, 19 konjugierte Doppelbindungen enthaltenden Carotinoidfarbstoffes ist uns, wenn auch in sehr kleiner Ausbeute, gelungen. Die dafür benützte Methode ist prinzipiell die gleiche, mit welcher wir schon mehrere andere Carotinoide künstlich aufgebaut haben (β-Carotin, α-Carotin, ε_1-Carotin, Lycopin, Decapreno-β-carotin, Decapreno-ε_1-carotin). Der Weg wird durch das beiliegende Formelschema veranschaulicht.

Ausgehend von kristallisiertem Vitamin-A-acetat, kondensierten wir den durch Verseifen gewonnenen Vitamin-A-Alkohol (I) mit Aceton und Aluminium-t-butylat nach *Oppenauer* zum C_{23}-Keton (II).

---

[1]) *P. Karrer & C. H. Eugster*, Helv. **34**, 28 (1951).
[2]) *P. Karrer, C. H. Eugster & M. Faust*, Helv. **34**, 823 (1951).

Dieses C_{23}-Keton ist schon vor längerer Zeit von *Heilbron* und Mitarbeitern[1]) dargestellt worden. Es wurde als noch nicht ganz reines Öl beschrieben und durch mehrere kristallisierte Derivate charakterisiert. Wir konnten es nun in guter Ausbeute kristallisiert erhalten, weshalb wir die Darstellung im experimentellen Teil nochmals beschreiben.



Das C_{23}-Keton kristallisiert aus Petroläther in hellroten Rhomben, welche einen bläulichen Oberflächenglanz aufweisen. Der Smp. liegt bei 106°. Bezüglich Absorptionsspektrum siehe Figur 1. Der Körper liess sich in guter Ausbeute mit Zink und Propargylbromid zum

[1]) *J. W. Batty, A. Burawoy, S. H. Harper, I. M. Heilbron & W. E. Jones*, Soc. **1938**, 175.

tertiären Acetylenalkohol III umsetzen, welcher nach Chromatographie in öliger, aber analysenreiner Form gewonnen wurde. Mittels Äthylmagnesiumbromid führte man die Acetylenverbindung III in ihr Di-Magnesiumsalz IV über, welches mit Octen-(4)-dion-(2,7) zum Tetraol V kondensiert wurde. Die Ausbeute betrug etwa 35% und liess sich durch Regeneration des unverbrauchten Acetylenalkohols und erneute Kondensation noch steigern. Das so erhaltene rohe Tetraol stellte nach chromatographischer Reinigung eine gelbe, blasige Masse dar, die sich pulverisieren liess. Die in ihr enthaltenen zwei Acetylenbindungen hydrierten wir darauf mittels Palladium in Essigesterlösung partiell zu Äthylenbindungen, wobei das rohe Tetraol VI entstand.

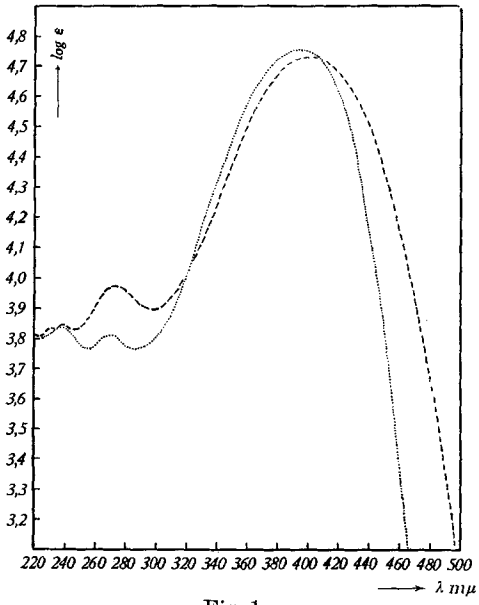


Fig. 1.

C_{23}-Keton ..... in Cyclohexan ----- in Alkohol.

Die Wasserabspaltung zum Farbstoff VII war schwierig. In Vorversuchen hatten wir viele Wasserabspaltungsmittel ausprobiert und fanden, dass die für analoge Versuche bisher verwendete p-Toluolsulfonsäure auch hier die besten Ergebnisse lieferte. Da aber der Farbstoff sehr empfindlich ist, wurde er bei dieser Stufe zum grossen Teil wegen der Säureeinwirkung zerstört. Zudem fiel ein sehr komplexes Gemisch von Dehydratisierungsprodukten an, welches sich nur durch wiederholtes Chromatographieren an verschiedenen Adsorbentien, jedoch nicht durch Umfällen aus verschiedenen Lösungsmitteln, auftrennen liess.

Durch diese Reinigungsoperationen ging viel Farbstoff verloren, insbesondere auch, weil dieser während des Chromatographierens langsam ausbleichte, obwohl wir unter Stickstoff und mit gereinigten und entlüfteten Lösungsmitteln arbeiteten, so dass schliesslich die Ausbeute an reinem Farbstoff äusserst gering war.

Immerhin haben wir den Farbstoff in sehr kleiner Menge chromatographisch einheitlich und kristallisiert erhalten, so dass wenigstens die optischen Daten, welche besonders interessieren, nebst einigen anderen Eigenschaften festgestellt werden konnten. Der neue Carotinoidkohlenwasserstoff VII hat die Summenformel $C_{60}H_{80}$, das Molekulargewicht 801 und ist aus 12 Isopreneinheiten aufgebaut. Wir nennen ihn deshalb Dodecapreno-β-carotin. Er enthält 19 konjugierte Doppelbindungen, ist damit von allen bekannten Polyenen dasjenige mit der grössten Zahl von Doppelbindungen und besitzt daher auch das längstwellige Absorptionsspektrum. Seine Schwefelkohlenstofflösung ist blauviolett und wird beim Kühlen rein blau. Andere Lösungsmittel, wie Cyclohexan, Äther, Benzol, lösen ihn mit bordeauxroter Farbe. Smp. 190—191° (korr.)[1]).

Die Löslichkeit ist ähnlich wie diejenige des Decapreno-β-carotins und erreicht nicht die ausserordentliche Schwerlöslichkeit des Dehydrolycopins, welches 15 konjugierte Doppelbindungen aufweist. An $Ca(OH)_2$ und MgO haftet der Farbstoff in blauer Zone sehr stark. Sogar an $CaCO_3$ wird er in einer blauvioletten Schicht zurückgehalten, aus welcher sich mit Petroläther kein Farbstoff eluieren lässt. Die Absorptionsbanden in verschiedenen Lösungsmitteln zeigten folgende Maxima (gemessen im Gitterspektroskop):

CS_2	624 f	579 ff	542 s	480 s	mμ	sehr scharf
Benzol	594 f	555 ff	516 s	455 f	mμ	weniger scharf
Cyclohexan . . .	582 f	541 ff	505 s	444 m	mμ	sehr scharf
Äther	576	536	501	—	mμ	etwas unscharf
Äthanol	575	536	—	(453)	mμ	unscharf
Petroläther . . .	571	531	495	—	mμ	sehr scharf

Geschätzte relative Intensitäten: ff sehr stark, f stark, m mittel, s schwach.

Im *Beckman*-Spektrophotometer bestimmten wir die Absorptionsmaxima wie folgt:

in CS_2	395	478	577	616 mμ	
in Cyclohexan . .	372	444	537	574 mμ	(siehe Fig. 2 und 3)

Mit der Synthese des Dodecapreno-β-carotins scheint die Grenze der Möglichkeiten unserer Methode zum Aufbau von Carotinoiden erreicht zu sein. Die kritische Stufe, die Wasserabspaltung aus dem Tetraolen, wird es kaum zulassen, auf diese Weise noch höhere Polyene zu gewinnen.

[1]) Vermutlich würde sich der Smp. durch weitere Kristallisationen noch etwas steigern lassen.

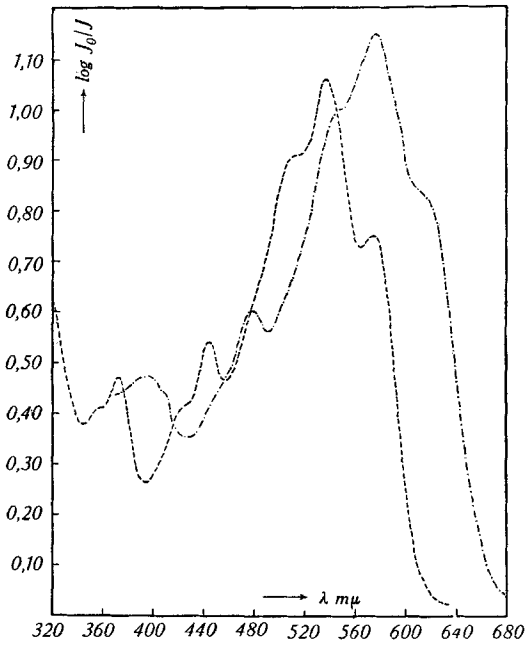


Fig. 2.
Absorptionsspektrum des Dodecapreno-β-carotins
------- in Schwefelkohlenstoff ------- in Cyclohexan.

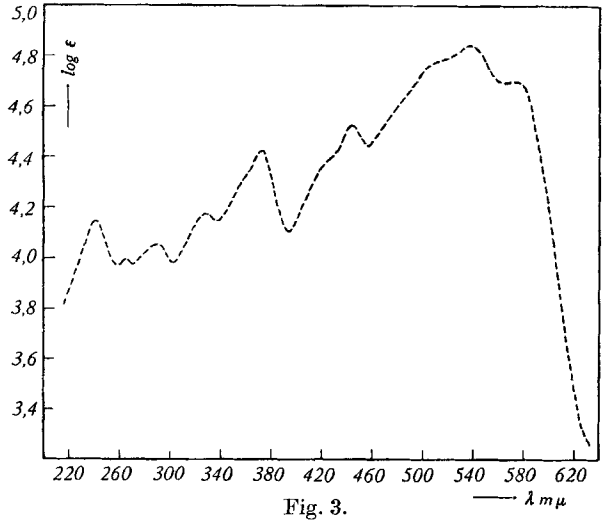


Fig. 3.
Dodecapreno-β-carotin in Cyclohexan.

Die bis jetzt gewonnenen Ergebnisse an verschiedenen Carotinoidkohlenwasserstoffen lassen einige Regelmässigkeiten im optischen Verhalten erkennen, welche hier zusammengestellt wurden:

1. Das bekannte und charakteristische Dreibanden-Spektrum ist am ausgeprägtesten bei mittlerer Anzahl von Doppelbindungen (n = 7 bis 12). Stoffe mit geringerer Anzahl von konjugierten Doppelbindungen, wie z. B. Ionylidenäthan[1]) (n = 3), zeigen noch kein Dreibandenspektrum. Diese Erscheinung ist auch bei den niedrigen Gliedern der Diphenylpolyenreihe bekannt. Die Schärfe der Aufspaltung in Teilbanden nimmt aber nicht, wie angenommen wurde, ständig zu, sondern bei grosser Zahl konjugierter Doppelbindungen wieder ab. Das lässt sich bereits beim Decapreno-ε_1-carotin und beim Decapreno-β-carotin (n = 15) beobachten und ist beim Dodecapreno-β-carotin noch stärker ausgeprägt. Hier sind die Teilbanden nur noch als Inflexionen erkennbar.

2. Der Lösungsmitteleinfluss auf die Lage der Banden nimmt mit steigender Anzahl konjugierter Doppelbindungen zu:

Tabelle 1.

	Lage des Hauptmaximums	Differenz zwischen der Lage des Max. in CS_2 und Petroläther
Dodecapreno-β-carotin . . . . 19 $\overline{=}$	CS_2 579 mμ P.Ä. 531 mμ	48 mμ
Dehydro-lycopin . . . . . 15 $\overline{=}$	CS_2 557 mμ P.Ä. 504 mμ	53 mμ
Decapreno-β-carotin . . . . . 15 $\overline{=}$	CS_2 544 mμ P.Ä. 498 mμ	46 mμ
Anhydro-eschscholtzxanthin . . 14 $\overline{=}$	CS_2 539 mμ P.Ä. 500 mμ	39 mμ
Decapreno-ε_1-carotin . . . . . 15 $\overline{=}$ davon 2 isol.	CS_2 535 mμ P.Ä. 495 mμ	40 mμ
β-Carotin . . . . . 11 $\overline{=}$	CS_2 484 mμ P.Ä. 452 mμ	32 mμ
ε_1-Carotin . . . . . 11 $\overline{=}$ davon 2 isol.	CS_2 470 mμ P.Ä. 439 mμ	31 mμ
β-Dihydro-carotin. . . . . 10 $\overline{=}$ davon 2 isol.	CS_2 432 mμ P.Ä. 410 mμ	22 mμ

3. Der Einfluss einer zur Polyenkette neu hinzukommenden Doppelbindung auf die Lage des Maximums der Hauptbande wird immer geringer, je mehr Doppelbindungen schon konjugiert sind.

Z. B. betragen die durchschnittlichen Verschiebungen der Hauptbande (in Petroläther) vom β-Carotin zum Decapreno-β-carotin ca. 12 mμ pro Doppelbindung und vom Decapreno-β-carotin zum Dodecapreno-β-carotin ca. 8 mμ pro Doppelbindung.

Diese Tatsachen sind bekannt und werden z. B. durch die Beziehung, welche *W. Kuhn* zwischen der Frequenz der längstwelligen

[1]) *P. Karrer & J. Benz*, Helv. **31**, 1048 (1948).

Bande und der Anzahl der konjugierten Doppelbindungen festgestellt hat, quantitativ wiedergegeben[1]). Jene Formel gilt jedoch eher für Diphenylpolyene. Bei Carotinoiden ist die Abnahme der Frequenz der Hauptbande etwas weniger stark, siehe Figur 4 und Tabelle 2.

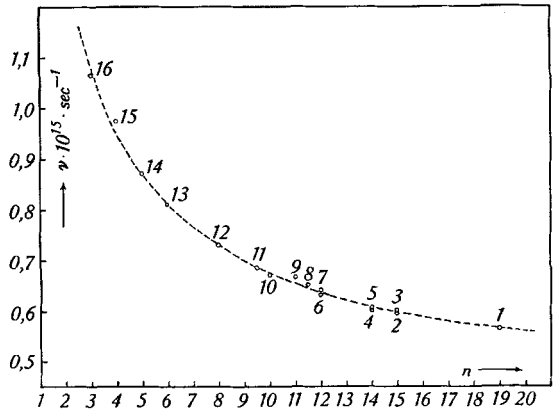


Fig. 4.
n = Anzahl der konjugierten Doppelbindungen.

Tabelle 2.

konj.	isol.	n	Carotinoid	Hauptmaximum in Petroläther	Frequenz $\nu \cdot 10^{14}$ sec^{-1}	Kurvenpunkt
19	—	19	Dodecapreno-β-carotin .	531 mμ	5,64	1
15	—	15	Dehydro-lycopin	504 mμ	5,95	2
15	—	15	Decapreno-β-carotin . .	498 mμ	6,02	3
14	—	14	Anhydro-eschscholtzxanthin	500 mμ	6,00	4
13	2	14	Decapreno-ε_1-carotin . .	495 mμ	6,07	5
12	—	12	Dehydro-β-carotin . . .	475 mμ	6,32	6
11	2	12	Lycopin	469 mμ	6,40	7
11	1	11,5	γ-Carotin	462 mμ	6,50	8
11	—	11	β-Carotin	452 mμ	6,64	9
10	1	10	5,6-Dihydro-β-carotin . .	447,5 mμ	6,70	10
9	2	10	ε_1-Carotin	439 mμ	6,83	11
8	2	ca. 8	Dihydro-β-carotin . . .	410 mμ	7,32	12
6	—	6	Anhydro-vitamin A . .	371 mμ (Alkohol)	8,10	13
5	—	5	Axerophten	346 mμ (Alkohol)	8,68	14
4	1	ca. 4	Isoaxerophten	308 mμ (Alkohol)	9,75	15
3	—	3	β-Ionylidenäthan . . .	282 mμ (Alkohol)	10,65	16

Der *Chemischen Fabrik F. Hoffmann-La Roche & Co. AG.*, Basel, sind wir für die Überlassung einer grösseren Menge von Vitamin-A-acetat zu grossem Dank verpflichtet.

[1]) Helv. **31**, 1788 (1948).

Experimenteller Teil.

Vorbemerkung: Alle nachfolgend beschriebenen Umsetzungen wurden unter reinem Stickstoff vorgenommen. Sämtliche Lösungsmittel wurden speziell gereinigt und vor Gebrauch frisch destilliert. Das Eindampfen der Lösungen nahmen wir immer im Vakuum ohne Kapillare vor. Empfindliche Stoffe wurden in evakuierter Ampulle in Trockeneis aufbewahrt.

C_{23}-Keton (II). 10 g kristallisiertes Vitamin-A-acetat wurden nach der Vorschrift von *Isler* et al.[1]) verseift und der erhaltene Vitamin-A-Alkohol nach dem Trocknen im Hochvakuum in 80 cm³ reinstem Aceton gelöst. Hierauf goss man eine Lösung von 9 g (frisch an der Ölpumpe sublimiertem) Aluminium-t-butylat in 200 cm³ reinstem Benzol zu und erwärmte 45 Std. zum gelinden Sieden. Nach dieser Zeit war keine Erhöhung der Extinktion, gemessen bei 400 mμ, mehr zu beobachten. Darauf liessen wir erkalten und fügten 5 cm³ Wasser zu. Nach einigem Stehen filtrierten wir die tiefrote Lösung durch eine Schicht Celite, welche mit feuchtem Aceton vorgewaschen worden war. Die Aluminiumhydroxydschicht wurde abgetrennt und mit Benzol und verdünnter Schwefelsäure verrührt. Die abgetrennte Benzolschicht gab man nach dem Waschen mit Hydrogencarbonat und Wasser zum Filtrat und dampfte dieses zur Trockene ein.

Trennung der Keton- und Nichtketonanteile: Zum dicken, roten Öl fügten wir 150 cm³ trockenes Methanol, 10 g *Girard*-Reagens T (hydrazinfrei) und 0,5 cm³ Eisessig und kochten 30 Min. unter Rückfluss. Darauf erfolgte die übliche Trennung in Nichtketone und Ketone. Der Nichtketonanteil wurde einer zweiten Trennung mit *Girard*-Reagens unterworfen, wobei sich noch etwas Ketone isolieren liessen.

Die Trennung liess sich auch mit *Girard*-Reagens P durchführen, doch war dann ein grösserer Eisessigzusatz nötig.

Die Zerlegung der Hydrazone wurde nach den Angaben von *Heilbron* et al.[2]) vorgenommen. Wir erhielten so 6,7 g Keton, welches nach kurzer Zeit in der Ampulle völlig durchkristallisierte. Es konnte für die *Reformatsky*-Reaktion in diesem Rohzustand verwendet werden. Zur völligen Reinigung kristallisierte man es aus Petroläther um, wobei die Mutterlaugen nach Chromatographie an Aluminiumoxyd weitere kristallisierende Fraktionen ergaben.

Der Smp. der Kristalle lag bei 105—106°. Zur Analyse löste man das Keton nochmals aus Petroläther um, wobei es in prachtvollen, grossen Rhomben anfiel, welche bei 106° scharf schmolzen. Man analysierte nach 3 Std. Trocknen bei 45° und 0,05 mm Druck.

$C_{23}H_{32}O$ (324,49) Ber. C 85,15 H 9,94% Gef. C 85,19 H 9,87%

Spektrum in Alkohol λ_{max} 401 mμ, $\log \varepsilon$ 4,73 $E^{1\%}_{1\,cm}$ 1650

Spektrum in Cyclohexan λ_{max} 395 mμ, $\log \varepsilon$ 4,75

Ausbeute an reinem kristallisiertem Material 6,25 g, d. h. 63% bezogen auf verwendetes Vitamin-A-acetat.

Umsatz des C_{23}-Ketons mit Propargylbromid zum Acetylenalkohol III. 3,5 g C_{23}-Keton, 1,6 g Propargylbromid und 20 cm³ Äther-Tetrahydrofuran-Gemisch gab man zu 1,5 g feiner, aktivierter Zinkwolle und erwärmte zum Sieden. Nach Zugabe eines Körnchens Jod und einer Spatelspitze $HgCl_2$ wurde die Lösung langsam tiefrot. Die Reaktion musste durch schwaches Erwärmen in Gang gehalten werden. Nach einer halben Stunde Sieden kühlten wir das Reaktionsgemisch ab und zerlegten es mit Eis und verdünnter Essigsäure. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielten wir 3,85 g eines sehr dicken, dunkelroten Öles. Rohausbeute 98%. Zur Reinigung chromatographierten wir dieses aus Petroläther an $Ca(OH)_2$ (Säule 4 × 19 cm). Nach gutem Waschen liessen sich verschiedene Zonen beobachten. Alle gaben nach dem Eluieren Verbindungen, welche mit alkoholischer Silbernitratlösung sofort voluminöse, orangefarbene Niederschläge lieferten. In der unteren, roten Zone war nach der Analyse der durch Wasserabspaltung gebildete Kohlenwasserstoff angereichert, während die Hauptmenge des Acetylenalkohols III sich aus der langen, gelben Zone eluieren liess (2,5 g). Vor der Analyse trocknete man bei 50°/0,05 mm Druck.

$C_{26}H_{36}O$ (364,55) Ber. C 85,65 H 9,96% Gef. C 85,25 H 10,35%

[1]) *O. Isler* et al., Helv. **32**, 499 (1949). [2]) Soc. **1938**, 175.

Kondensation der Acetylenverbindung III mit Octendion. Zu 6,45 g Acetylenalkohol III in 40 cm³ Äther, welche sich in einer trockenen Apparatur, bestehend aus einem 100 cm³ Kolben mit *Hershberg*-Rührer, Rückflusskühler, Tropftrichter und Gaseinleitrohr für den Stickstoff, befanden, wurde nach der Zugabe einer Spatelspitze Cu_2Cl_2 so lange eine ätherische Äthylmagnesiumbromidlösung zugetropft, als sich noch Äthan entwickelte. Die Gasentwicklung war bis zum Zusatz von einem Mol *Grignard*-Lösung rasch, verlangsamte sich dann aber stark, so dass die weitere Umsetzung bei 50° vorgenommen wurde, was im ganzen etwa 2 Std. dauerte. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung kochten wir das Gemisch 2 Std. und tropften dann in die siedende Lösung innert einer Stunde 1,4 g Octen-(4)-dion-(2,7) in 40 cm³ Äther zu. Nach weiteren 2 Std. Kochens zerlegten wir das Reaktionsgemisch mit Eis und verdünnter Schwefelsäure und arbeiteten es wie üblich auf. Das erhaltene Rohprodukt wurde an 150 g Aluminiumoxyd (Aktivität II—III) chromatographisch aufgetrennt. Man wusch so lange mit Äther durch, bis der Silbernitrattest negativ ausfiel und das Lösungsmittel fast farblos durchlief, wozu ca. 500 cm³ Äther gebraucht wurden. Hierauf eluierten wir mit Äther, welcher 10% Methanol enthielt, und gewannen 2,6 g Rohtetraol V als gelbe, blasige, pulverisierbare Masse (= 34% bezogen auf die angewandte Acetylenverbindung). Die regenerierte Acetylenverbindung aus den Ätherreluten wurde auf gleiche Weise nochmals mit Octendion kondensiert und lieferte weitere 1,5 g chromatographisch gereinigtes Tetraol V.

Reinigung des Tetraols V. 4,9 g Rohtetraol wurden in etwas Benzol gelöst und auf eine mit Petroläther vorbereitete Säule von $Ca(OH)_2$ (4,8 × 33 cm) gegeben. Man entwickelte mit Petroläther-Benzol-Gemisch (2 : 1). Nach längerem Waschen wurde die ganze Säule gelb gefärbt. Oben blieben braune Farbstoffe hängen, von denen man abtrennte. Die lange, gelbe Zone wurde eluiert und 2 Std. bei 50°/0,05 mm getrocknet. Man erhielt 3,72 g eines gelben, pulverisierbaren Produktes. Nach den Analysenwerten hält auch dieses Tetraol hartnäckig Wasser zurück.

$C_{60}H_{84}O_4$, H_2O (887,29) Ber. C 81,21 H 9,77% Gef. C 81,28 H 9,95%

In Alkohol weist die Substanz ein breites Maximum bei etwa 345—355 mμ auf.

Hydrierung zum Tetraol VI. 3,72 g des Tetraols V wurden in 60 cm³ reinem Essigester mit 200 mg Palladium-Calciumcarbonatkatalysator mit 0,7% Pd-Gehalt geschüttelt. Nach einer Stunde gab man 100 mg Palladium-Bariumsulfatkatalysator mit 3% Pd-Gehalt hinzu. Dann begann die Wasserstoffaufnahme langsam. Sie musste durch mehrfache Zugaben von frischem Katalysator in Gang gehalten werden. Zuletzt wurde sie immer langsamer und kam nach 5 Std. endgültig zum Stehen. Es wurden nicht ganz 2 Mole Wasserstoff verbraucht. Darauf filtrierte man zur Entfernung des kolloidalen Palladiums durch eine Schicht $Ca(OH)_2$ und dampfte das Filtrat im Vakuum zur Trockene ein. So erhielten wir das rohe Tetraol VI als orangefarbigen, blasigen Schaum.

Dodecapreno-β-carotin VII. 1,5 g rohes Tetraol VI lösten wir in 30 cm³ Toluol und erhitzten in einem Dreihals-Pyrexkölbchen mit Steigrohr, Gaseinleitrohr und Trichter zum Sieden. Dann wurde die Flamme entfernt und auf einmal eine siedende Lösung von 200 mg entwässerter p-Toluolsulfosäure in Toluol gegossen. Es erfolgte starkes Aufsieden und schlagartige Wasserabspaltung. Nach 10 Sek. kühlte man mit Eis und neutralisierte sodann durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak. Die schwarzrote Lösung wurde sofort auf eine Säule gegeben, welche in ihrem unteren Teil aus 3,1 × 8 cm $Ca(OH_2)$ bestand und darüber 6 cm $ZnCO_3$ aufwies. Sie war vorher mit Benzol, welches NH_3 enthielt, gut vorgewaschen worden. Nach dem Einsickern des Farbstoffes wuschen wir mit Benzol weiter. Im Zinkcarbonat blieben viele braune Harze hängen, während der Farbstoff, noch vermischt mit vielen Begleitstoffen, rasch durchlief. An der $Ca(OH)_2$-Schicht bildete sich oben nochmals eine braune Zone von Zersetzungsprodukten aus, darunter folgte, gut abgetrennt, die 4—5 cm breite, sepiafarbige Dodecapreno-β-carotinschicht, welche sehr langsam wanderte. Braunrote Farbstoffe wanderten ins Filtrat. Nach längerem Auswaschen wurde die Dodecapreno-β-carotin-Zone herausgeschnitten und mit Äther-Methanol eluiert. Das Lösungsmittel haben wir verjagt und den Farbstoff in etwas Cyclohexan gelöst. Er zeigte in diesem Lösungsmittel bereits

deutliche Banden bei 581 mμ(ff.) und 544 mμ (s). Nun chromatographierte man ihn an einer Magnesiumoxydsäule, welche vorher mit NH_3-haltigem Petroläther vorgewaschen worden war. (Säule 3 × 12 cm, bestehend aus einer innigen Mischung von 1 Teil Magnesia usta und 3 Teilen $CaCO_3$ puriss. feinkörnig, *Merck.*) Man entwickelte mit Petroläther-Aceton-Gemisch (1 : 1), bis die orangeroten Farbstoffe sich in eine obere, sepiafarbige und die untere blaue Dodecapreno-β-carotin-Zone (mit karminrotem Saum) getrennt hatte. Der Farbstoff haftete sehr stark. Er musste mit warmem Essigester und Methanol-Gemisch eluiert werden. Die völlige Abtrennung der braunen Begleitstoffe gelang noch nicht ganz. Jetzt folgte das letzte Chromatogramm an $CaCO_3$ (praecip. leviss. puriss. *Merck*, Säule 4 × 15 cm). Die Säule wurde wieder mit NH_3-haltigem Petroläther vorgewaschen und hierauf der Farbstoff, gelöst in Cyclohexan, eingesaugt. Man entwickelte mit reinem Petroläther und zuletzt mit Petroläther, der 1 Vol.-% Benzol enthielt. Dabei haben wir folgende Zonen beobachtet:

oben 0,3 cm brauner und roter Ring, haften stark und eng aneinander.
1,5 cm blauviolette Zone = Dodecapreno-β-carotin.
3,5 cm blassblaue Zwischenschicht.
0,5 cm rotvioletter Ring, karminroter Ring } eng zusammenliegend.

Man eluierte die rotviolette und die blauviolette Zone mit Äther. Der Farbstoff aus der rotvioletten Zone löste sich in Äther bordeauxrot, in CS_2 rein violett. Er zeigte folgende Banden:

CS_2	622 f	578 ff	540 s	470 m	mμ
Cyclohexan	578 f	540 ff	505 s	441 s	mμ

Dieser Farbstoff konnte der geringen Menge wegen nicht kristallisiert werden. Aus dem Spektrum und der Lage im Chromatogramm ist zu schliessen, dass vielleicht ein Stereoisomeres des trans-Dodecapreno-β-carotins vorliegt.

Der Farbstoff aus der oberen, blauvioletten Zone wurde ebenso mit Äther eluiert und in sehr wenig Methylcyclohexan und etwas mehr Petroläther (Kp. 30—60°) aufgenommen. Beim Aufbewahren in der evakuierten Ampulle kristallisierte über Nacht bei —15° eine sehr geringe Menge (ca. 2 mg) aus. Von dieser wurde die überstehende Lösung abgegossen und der Rückstand mit Petroläther nachgewaschen. Beim Herauslösen des Kristallisates mit CS_2 entstand ein intensiv blauviolette Lösung, welche beim Kühlen rein blaue Farbe annahm. Mit dieser Lösung wurden die Spektren qualitativ bestimmt (s. Figur 2). Nach Umkristallisation aus dem gleichen Lösungsmittelgemisch erhielten wir das Dodecapreno-β-carotion als fast schwarzes, mikrokristallines Pulver. Smp. 190—191° (evakuierte Kapillare). Mit diesem Präparat wurde das Spektrum quantitativ ermittelt (Figur 3).

Zusammenfassung.

Vitamin A wurde mit Aluminium-t-butylat und Aceton zum 4,8-Dimethyl-10-[1′,1′,5′-trimethyl-c.-hexen-(5′)-yl-(6′)]-decapentaen-(1, 3,5,7,9)-methylketon kondensiert und letzteres in kristallisierter Form dargestellt (C_{23}-Keton).

Aus diesem C_{23}-Keton haben wir in ähnlicher Weise wie bei den früher beschriebenen Carotinoidsynthesen ein neu s Carotinoid synthetisiert, welches sich aus 12 Isopren-Resten zusammensetzt und 19 konjugierte Doppelbindungen enthält. Die Verbindung wird Dodecapreno-β-carotin genannt. Ihre spektralen Eigenschaften wurden genau untersucht und die Zusammenhänge zwischen der Zahl konjugierter Doppelbindungen und den Absorptionsspektren bei Carotinoid-Farbstoffen diskutiert.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.