

## 223. Eine neue Synthese des Safranals

von E. Bächli und P. Karrer.

(12. X. 55.)

Eine Synthese des Safranals (= Dehydro-cyclocitral) haben *R. Kuhn & G. Wendt* vor ca. 20 Jahren mitgeteilt<sup>1)</sup>. Es gelang ihnen, durch Dehydrierung des  $\beta$ -Cyclocitral mit seleniger Säure Safranal in 1–3% Ausbeute als Semicarbazone zu fassen.

Im folgenden beschreiben wir eine andere Synthese des Safranals, die zwar etwas grössere Ausbeuten an der genannten Verbindung ergibt, die aber aus Gründen, die unten genannt werden, auch noch recht schlecht sind.

Das Ausgangsprodukt für die neue Safranalsynthese war der  $\alpha$ -Cyclogeraniunsäure-äthylester (I), der beim Erwärmen mit Quecksilber(II)-acetat den 4-Acetoxy- $\beta$ -cyclogeraniunsäure-äthylester (II) lieferte. Die Reaktion entspricht der Überführung des  $\alpha$ -Ionons in 4-Acetoxy- $\beta$ -ionon<sup>2)</sup>. Bei der partiellen alkalischen Verseifung von II wurde 4-Oxy- $\beta$ -cyclogeraniunsäure-äthylester (III) erhalten, bei der totalen Verseifung 4-Oxy- $\beta$ -cyclogeraniunsäure (IV). Wurde der rohe 4-Oxy- $\beta$ -cyclogeraniunsäure-äthylester (III) in Toluollösung mit etwas p-Toluolsulfosäure gekocht, so bildete sich unter Wasserabspaltung der Safransäure-äthylester (V) in guter Ausbeute. Diesen haben wir mittels  $\text{LiAlH}_4$  zum Safranol (VI) reduziert.

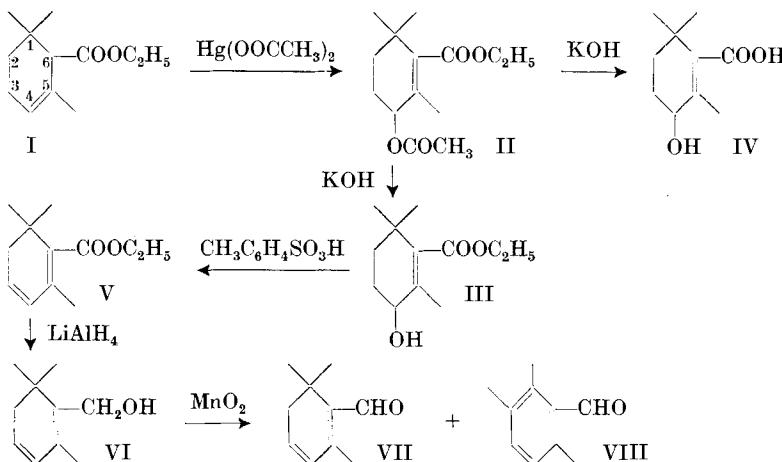
Die Oxydation des Safranols zum entsprechenden Aldehyd, dem Safranal, wurde mit verschiedenen Oxydationsmitteln auszuführen versucht, doch gelang es uns bisher nicht, einen wirklich befriedigenden Weg dafür aufzufinden. Relativ am besten erwies sich noch die Oxydation mittels  $\text{MnO}_2$  in Acetonlösung, doch verlief auch sie nicht einheitlich, indem sich gleichzeitig 2 verschiedene Aldehyde bildeten, Safranal (VII) und ein um 2 H-Atome ärmerer Aldehyd, der durch Dehydrierung des Cyclohexadienringes (unter gleichzeitiger Wanderung einer Methylgruppe) entstanden ist und dem die Konstitution VIII zukommt.

Die beiden Aldehyde konnten als Derivate getrennt werden: Safranal-semicarbazone ist in Methanol bedeutend schwerer löslich als das Semicarbazone des Aldehyds VIII. Umgekehrt gibt letzterer ein Thiosemicarbazone, ein 2,4-Dinitrophenylhydrazone und ein N,N-Dimethyl-glycinhydrazone, die in den für die Kristallisationen be-

<sup>1)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. **69**, 1549 (1936).

<sup>2)</sup> P. Karrer & C. H. Eugster, Helv. **34**, 1400 (1951). Vgl. auch W. Treibs, Liebigs Ann. Chem. **561**, 165 (1949).

nützten Lösungsmitteln schwerer löslich waren als die entsprechenden Safranalderivate.



Das erhaltene Semicarbazone des Safranals stimmt im Schmelzpunkt, Misch-Smp. und UV.-Spektrum (Fig. 2) mit dem entsprechenden Derivat des aus Safran gewonnenen Safranals überein.

Das Thiosemicarbazone des entstandenen 2,3,6-Trimethyl-benzaldehyds (VIII) erwies sich im Smp., Misch-Smp. und Absorptionspektrum mit einem authentischen Präparat dieser Verbindung identisch. Den Trimethyl-benzaldehyd haben wir nach *L. I. Smith & J. Nichols*<sup>1)</sup> hergestellt.

Wir danken dem *Schweiz. Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die uns gewährte Hilfe bestens.

### Experimenteller Teil.

**$\alpha$ -Cyclogeraniunsäure-äthylester.** Zur Darstellung dieses Esters hat man Citral<sup>2)</sup> mit Silberoxyd zu Geraniunsäure oxydiert und letztere mit Ameisensäure cyclisiert; die Veresterung der Säure erfolgte mittels Natriumäthylat und Äthylbromid im Autoklaven<sup>3)</sup>.

**4-Acetoxy- $\beta$ -cyclogeraniunsäure-äthylester.** 15 g (0,08 Mol)  $\alpha$ -Cyclogeraniunsäure-äthylester wurden mit 24,5 g (0,08 Mol) fein zerriebenem Quecksilber(II)-acetat und 5 ml Eisessig in einem Rundkolben innerhalb 30 Min. auf 150° (Badtemperatur) erhitzt. Zwischen 125—130° bildete sich dabei eine weisse körnige Masse, die sich beim weiteren Erhitzen durch das ausgeschiedene metallische Quecksilber allmählich grau färbte. Während 4 Std. hielt man das Reaktionsgemisch zwischen 150—160°, wobei sich die Masse in ein braunes, dickflüssiges Öl verwandelte. Dieses hat man nach dem Erkalten mehrmals mit Petroläther verrieben und über Watte filtriert. Zur Entfernung der Essigsäure hat man die Petrolätherlösung einige Male mit Wasser durchgeschüttelt. Nach Entfernung des Petroläthers destillierten aus dem Rückstand zunächst 6 g nicht umgesetzter Ester; hierauf ging die Acetoxyverbindung zwischen 110—140°/12 mm über. Der Rückstand im Kolben war eine zähflüssige, braune Masse.

<sup>1)</sup> *J. org. Chemistry* **6**, 489 (1941).

<sup>2)</sup> *K. Bernhauer & R. Forster*, *J. prakt. Chem.* **147**, 199 (1937).

<sup>3)</sup> *L. Bouveault*, *Bull. Soc. chim. France* [4] **7**, 353 (1910).

Zur Reinigung der Acetoxyverbindung hat man sie im Hochvakuum aus einem Kragenkolben destilliert; Sdp. 76–78°/0,03 mm; farblose Flüssigkeit.



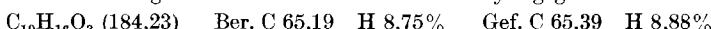
Partielle Verseifung des 4-Acetoxy- $\beta$ -cyclogeraniumsäure-äthylesters. 15 g Acetoxyverbindung hat man in 5-proz. alkoholischer Kalilauge (1,1 Mol KOH auf 1 Mol Ester) bei Zimmertemperatur stehen lassen. Nach 4 Std. hat man mit Wasser auf das doppelte Volumen aufgefüllt, mehrmals mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und hierauf über Natriumsulfat getrocknet. Der so gewonnene Oxy- $\beta$ -cyclogeraniumsäure-äthylester wurde jeweils ohne weitere Reinigung der Wasserabspaltung unterworfen.

Zur Analyse hat man das Rohprodukt im Hochvakuum aus einem Kugelrohr destilliert (90–92°/0,03 mm).

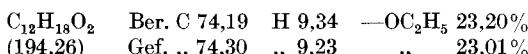


4-Oxy- $\beta$ -cyclogeraniumsäure. 2 g Acetoxy-cyclogeraniumsäure-äthylester hat man mit einer Lösung von 6 g Kaliumhydroxyd in 20 ml Wasser-Alkohol (1:1) 44 Std. am Rückfluss gekocht; nach dem Erkalten wurde die Lösung mit 20 ml Wasser verdünnt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols hat man die verbleibende wässrige alkalische Lösung mehrmals mit Äther ausgezogen; die so abgetrennten Neutralstoffe (930 mg) hat man erneut zur Verseifung angesetzt.

Die alkalische wässrige Lösung wurde mit 6-n. Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen. Nach dem Vertreiben des Äthers blieb ein braun gefärbtes Öl zurück, aus welchem im Eisschrank weisse Kristalle auskristallisierten. Die ölichen Verunreinigungen liessen sich mit stark gekühltem Äther von den Kristallen entfernen. Letztere sublimierten im Hochvakuum bei 140–145°/0,015 mm. Smp. 168–170°. Zur weiteren Reinigung wurde die sublimierte Säure zweimal aus Aceton bei –15° umkristallisiert. Smp. 170–171°. Beim Schmelzen der Säure mit 4-Oxy- $\beta$ -cyclogeraniumsäure, die wir nach G. Wendt<sup>1)</sup> dargestellt haben (Smp. 169,5–171°), trat keine Depression auf. Die im Hochvakuum 4 Std. bei 90° getrocknete Säure wurde zur Analyse gegeben.



Safransäure-äthylester. Man hat zur Wasserabspaltung den aus 15 g 4-Acetoxy- $\beta$ -cyclogeraniumsäure-äthylester gewonnenen 4-Oxy- $\beta$ -cyclogeraniumsäureester in 250 ml trockenem Toluol gelöst und mit ca. 200 mg frisch geschmolzener p-Toluolsulfosäure 30 Min. am Rückfluss gekocht. Zur Entfernung der p-Toluolsulfosäure hat man die Reaktionslösung zweimal mit je 10 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung durchgeschüttelt, hierauf mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Toluol destillierte man über eine Widmer-Kolonne ab. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert, wobei der Safransäureester bei 93–95°/11 mm überging. Ausbeute: 7,9 g (68% bezogen auf die Acetoxyverbindung). Erneute Destillation aus dem Kugelrohr lieferte den analysenreinen Ester:



Safransäure-äthylester nahm bei der Mikrohydrierung mit Platin und Wasserstoff in Eisessig pro Mol 2,14 Mol Wasserstoff auf. Sein Absorptionsspektrum in Alkohol weist zwei Maxima auf:  $\lambda_{\text{max}} = 233 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,64$ ;  $\lambda_{\text{max}} = 273 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,61$  (s. Fig. 1).

Dehydro- $\beta$ -cyclogeraniol = Safranol. 2 g Lithiumaluminiumhydrid hat man in 100 ml trockenem Äther  $\frac{1}{2}$  Std. unter Rühren erhitzt und hierauf 5 g Safransäureester, gelöst in 75 ml trockenem Äther, langsam zur Lithiumaluminiumhydridlösung zugetropft. Nach beendeter Zugabe des Esters hat man das Reaktionsgemisch noch  $2\frac{1}{2}$  Std. im Wasserbad (40–45°) erwärmt, dann, zur Zerstörung des überschüssigen Lithiumaluminiumhydrids, Essigester zur Reaktionslösung zugegeben und hierauf tropfenweise 20 ml Wasser. Der entstandene Hydroxydniederschlag wurde abfiltriert und viermal mit Äther ausgekocht; diese Ätherlösungen hat man mit dem Filtrat vereinigt.

<sup>1)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. **74**, 1242 (1941).

Das Reaktionsprodukt destillierte man im Kugelrohr; das zwischen 107–111°/11 mm aufgefangene Destillat hat man nochmals aus einem kleinen Kragenkolben im Hochvakuum destilliert. Die Hauptfraktion ging zwischen 45–50°/0,03 mm über. Ausbeute: 3,27 g (83% d. Th.).

$C_{10}H_{16}O$  (152,23) Ber. C 78,89 H 10,59% Gef. C 78,50 H 10,38%

Bei der Mikrohydrierung in Eisessig mit  $H_2/Pt$  wurden 1,97 (1,91) Mol  $H_2$  aufgenommen.

Absorptionsspektrum in Alkohol: Wasser (1:1):  $\lambda_{\text{max}} = 230 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,51$ ;  $\lambda_{\text{max}} = 265 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon 3,64$  (s. Fig. 1).

Oxydation von Safranol mit Mangandioxyd. 20 g (0,23 Mol) aktives Mangandioxyd<sup>1)</sup> hat man in kleinen Anteilen unter beständigem Schütteln in 130 ml Aceton in einer Pulverflasche suspendiert, mit einer Lösung von 3 g (0,02 Mol) Safranol, in 70 ml Aceton gelöst, versetzt und das Gemisch 40 Std. auf der Maschine bei Zimmertemperatur geschüttelt. (Nach 3 Std. Schütteln konnte mittels des Absorptionsspektrums festgestellt werden, dass sich noch sehr wenig Aldehyd gebildet hatte.) Nach Filtration durch eine Glasfilternutsche und Hyflo hat man das Aceton über eine Widmer-Kolonne abdestilliert. Das zurückbleibende Öl war stark gelb gefärbt und zeigte intensiven Safrangeruch.

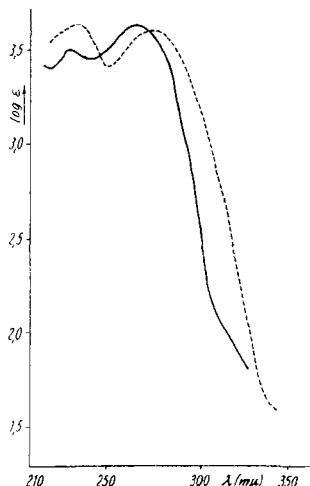


Fig. 1.

— Dehydro- $\beta$ -cyclogeranol in Alkohol-Wasser (1:1),  $c = 2,75 \cdot 10^{-4}$  Mol/l.  
 .... Safransäure-äthylester in Alkohol,  $c = 2,01 \cdot 10^{-4}$  Mol/l.

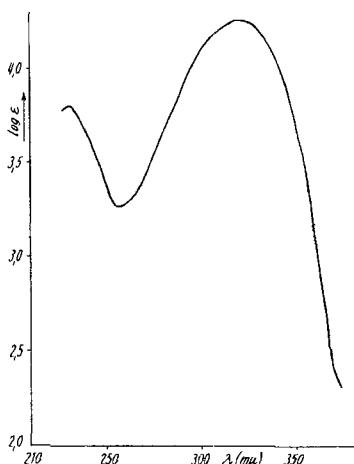


Fig. 2.

Safranal-semicarbazone (aus natürlichem Safranal und aus synthetischem Safranal) in Alkohol,  $c = 6,05 \cdot 10^{-5}$  Mol/l.

Um das am Mangandioxyd haftende Öl zu gewinnen, schlemmte man den Niederschlag in Wasser auf und leitete Wasserdampf ein. Ca. 50 mg mit Wasserdampf flüchtige Öle wurden auf diese Weise noch gewonnen und mit der Hauptmenge vereinigt. Ausbeute an Rohprodukt 2,03 g. Um den entstandenen Aldehyd von nicht oxydiertem Dehydrocyclogeranol abzutrennen, hat man das rohe Oxydationsprodukt mit 1,5 ml Eisessig und 125% der berechneten Menge von Reagens D<sup>2)</sup> versetzt. Bei der Zugabe des Reagens wurde eine schwache Erwärmung beobachtet. Nun hat man das Reaktionsgut ½ Std. auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf 2 Std. bei Zimmertemperatur stehenlassen. Die dunkel-

<sup>1)</sup> Dargestellt nach J. Attenburrow et al., J. chem. Soc. 1952, 1094.

<sup>2)</sup> M. Viscontini & J. Meier, Helv. 33, 1773 (1950).

gelb gefärbte, zähflüssige Masse wurde viermal mit je 10 ml Äther gründlich verrieben (→ Ätherlösung I), hierauf bei 0° in 40 ml Wasser aufgelöst. Zur Entfernung der noch zurückgebliebenen Spuren von Dehydro-cyclogeraniol hat man die eisgekühlte wässrige Lösung noch zweimal mit Äther durchgeschüttelt. Die abgetrennte Ätherschicht wurde mit der Ätherlösung I vereinigt. Daraus gewann man 0,90 g Ausgangsmaterial zurück. Die wässrige Lösung wurde mit konz. Salzsäure versetzt, bis sie 2-n. war, und 2½ Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Hierauf hat man mit Äther ausgezogen, die Ätherlösung mit Natriumhydrogencarbonat durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das nach Verjagen des Äthers zurückbleibende gelbe Öl (460 mg) wurde aus einem Kugelrohr destilliert: 1. Fraktion 91–94°/11 mm; 2. Fraktion 95–102°/11 mm; Rückstand (wenig).

Zur Analyse hat man die 1. Fraktion nochmals destilliert:

$C_{10}H_{14}O_2$	Ber. C 79,95	H 9,39%	Gef. C 80,07	H 8,17%
(150,21)			anderer Ansatz	„ „ 80,30 „ 8,38%

Die zu tiefen Wasserstoffwerte röhren daher, dass bei der Oxydation des Safranols mit Mangandioxyd nicht ein einheitlicher Aldehyd entsteht. Ein Teil der Substanz wird gleichzeitig durch Dehydrierung und Wanderung einer der geminalen Methylgruppen aromatisiert. (Eine bei der Oxydation eines Alkohols mit Mangandioxyd gleichzeitig auftretende Dehydrierung beobachtete auch *E. Buchta*, als er 2,7-Dimethyloctadien:(2,6)-diol-(1,8) mit aktivem  $MnO_2$  schüttelte<sup>1)</sup>).

Die beiden Aldehyde lassen sich über die unten beschriebenen Derivate trennen, indem die Derivate des dehydrierten Aldehyds mit Ausnahme des Semicarbazons in den verwendeten Lösungsmitteln zuerst auskristallisierten. Die Safranal-Derivate haben wir teils aus der 2. Fraktion (s. oben), teils aus Aldehydgemischen von andern Oxydationsansätzen dargestellt. Die angegebenen Smp. sind alle unkorrigiert.

1. *Semicarbazon*<sup>2)</sup> des *Safranals*. 240 mg Semicarbazid-hydrochlorid und 300 mg Natriumacetat hat man in 2,5 ml Wasser gelöst und zu 240 mg Aldehydgemisch gegeben. Die entstandene trübe Lösung wurde mit Alkohol versetzt, bis sie klar war. Nach 4 Std. zeigte sich noch keine Kristallisation; die Lösung wurde daher in Wasser von 60° gestellt und langsam auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen, wobei sich ein zähflüssiges Öl abschied, das durch Kratzen bei 0° zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Die schwach gelb gefärbten Kristalle hat man zweimal aus Methanol umkristallisiert. Smp. 163–164,5°. Der Misch-Smp. mit dem Semicarbazon aus natürlichem Safranal ergab keine Depression. Ausbeute ca. 60 mg. Zur Analyse hat man die Substanz 4 Std. im Hochvakuum getrocknet.

$C_{11}H_{17}ON_3$	Ber. C 63,74	H 8,27	N 20,27%
(207,27)	Gef. „ 63,69	„ 7,89	„ 19,62%

Absorptionsspektrum in Alkohol:  $\lambda_{\max} = 320 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,23$  (s. Fig. 2).

2. *Thiosemicarbazone*<sup>3)</sup> der beiden Aldehyde. Man hat 70 mg Thiosemicarbazid in 2 ml Wasser gelöst und eine Lösung von 90 mg Aldehydgemisch, in 1 ml Alkohol gelöst, zugegeben. Die entstandene Lösung wurde durch Zugabe von mehr Alkohol geklärt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen und Anreiben trat Kristallisation ein. Dann gab man noch 1 ml Wasser hinzu und liess über Nacht stehen. Die feinen glänzenden, schwach gelb gefärbten Blättchen wurden zweimal aus Benzol umkristallisiert. Smp. 200–201° unter Braunfärbung und Zersetzung.

Der Misch-Smp. mit dem Thiosemicarbazid des natürlichen Safranals (Smp. 191,5°) zeigt eine deutliche Depression (Beginn des Schmelzens bei 176°). Nach dem Trocknen am Hochvakuum während 4 Std. ergab die Analyse:

$C_{11}H_{15}SN_3$ (221,31)	Ber. C 59,69	H 6,83%	Gef. C 59,75	H 7,16%
-----------------------------	--------------	---------	--------------	---------

Absorptionsspektrum in Alkohol:  $\lambda_{\max} = 305 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,38$  (Fig. 3).

<sup>1)</sup> Mitteilung am XIV. Internationalen Kongress für reine und angewandte Chemie 1955 in Zürich. Referatenband S. 164.

<sup>2)</sup> *E. Winterstein & J. Teleczky*, Helv. 5, 376 (1922).

<sup>3)</sup> *R. Kuhn & G. Wendt*, Ber. deutsch. chem. Ges. 69, 1549 (1936).

Durch Einengen der Mutterlaugen hat man eine 2. Kristallfraktion gewonnen. Diese zeigte nach zweimaliger Umkristallisation aus Benzol den Smp. 189°. Die Mischung mit dem Thiosemicarbazon aus natürlichem Safranal liess keine Smp.-Depression erkennen.

Absorptionsspektrum in Alkohol:  $\lambda_{\text{max}} = 342 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,39$  (s. Fig. 4).

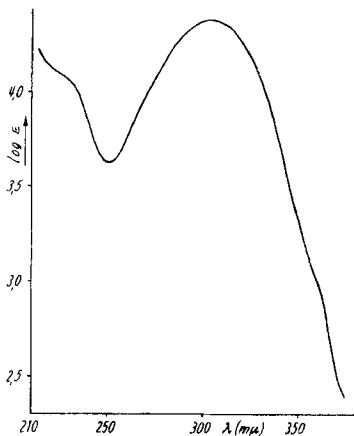


Fig. 3.

2,3,6-Trimethylbenzaldehyd-thiosemicarbazon in Alkohol (95-proz.),  $c = 3,57 \cdot 10^{-5}$  Mol/l.

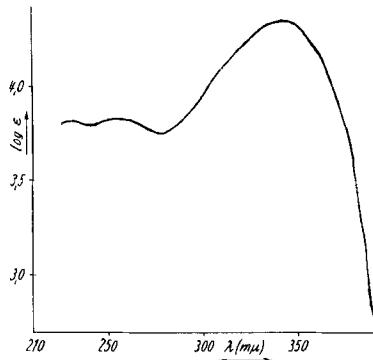


Fig. 4.

Safranal-thiosemicarbazon (aus natürlichem Safranal und aus synthetischem Safranal) in Alkohol,  $c = 6,73 \cdot 10^{-5}$  Mol/l.

3. 2,4-Dinitro-phenylhydrazone des 2,3,6-Trimethylbenzaldehyds. Dazu hat man das Aldehydgemisch (gewonnen durch Oxydation von 250 mg Dehydro-cyclogeraniol nach der oben beschriebenen Weise) in 3 ml Methanol gelöst und diese Lösung mit 2 ml *Brady*-Reagens versetzt und auf dem Wasserbade kurz erwärmt. Dabei schieden sich schon in kurzer Zeit rote Kristalle aus. Diese wurden zweimal aus Methanol, dem man einige Tropfen Pyridin zugesetzt hatte, umkristallisiert. Smp. 221–222° (das 2,4-Dinitrophenylhydrazone des natürlichen Safranals schmilzt nach *Kuhn & Wendt*<sup>1)</sup> bei 186°).

Zur Analyse Trocknen der Kristalle am Hochvakuum während 4 Std.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4$  Ber. C 58,53 H 4,91 N 17,07%  
(328,32) Gef. „, 58,75 „, 5,16 „, 16,77%

4. *N,N-Dimethylglycinhydrazone des 2,3,6-Trimethylbenzaldehyds*. 100 mg Aldehydgemisch wurden in 0,1 ml Eisessig gelöst und mit 125% der berechneten Menge Reagens D versetzt. Nach halbstündigem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbade hat man die Lösung abgekühlt und 2 Std. bei Zimmertemperatur stehenlassen. Die gebildete Kristallmasse wurde dreimal mit Äther gewaschen, dann in etwas Wasser gelöst und die Lösung mit Soda genau neutralisiert. Nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur kristallisierte das Hydrazone in sehneeweissen Nadeln aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser Smp. 123–123,5°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{ON}_3$  (247,33) Ber. C 67,98 H 8,56% Gef. C 68,00 H 8,28%

Gewinnung von Safranal aus Safran. Das natürliche Safranal, das wir zu Vergleichszwecken mit unseren synthetischen Produkten benötigten, gewannen wir aus Safran, im Prinzip nach dem von *Kuhn & Winterstein*<sup>2)</sup> angegebenen Verfahren: 150 g Safran hat man mit 3 l Wasser im Turmix portionenweise zermahlen. Der entstandene rote Brei wurde mit 90 g Bariumhydroxyd (Lösung, 3-proz.) versetzt, um das Pikrococin zu

<sup>1)</sup> *R. Kuhn & G. Wendt*, Ber. deutsch. chem. Ges. **69**, 1549 (1936).

<sup>2)</sup> *R. Kuhn & A. Winterstein*, Bcr. deutsch. chem. Ges. **67**, 344 (1934).

hydrolysierten. Mit Wasserdampf wurde der entstandene Aldehyd übergetrieben und aus dem Destillat mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde wie üblich aufgearbeitet. Das gelbe zurückbleibende Öl hat man im Kugelrohr destilliert, wobei es bei 95–100° Luftbadtemperatur und 14 mm Druck überging. Ausbeute: 1,570 g.

Thiosemicarbazone des nach *Smith & Nichols*<sup>1)</sup> dargestellten 2,3,6-Trimethylbenzaldehyds. Smp. 200–201°. Misch-Smp. mit dem in dieser Arbeit erhaltenen Thiosemicarbazone 200–201°. Absorptionsspektrum s. Fig. 3.

### Zusammenfassung.

Ausgehend vom  $\alpha$ -Cyclogeraniumsäure-äthylester (I) wurde über den 4-Acetoxy- $\beta$ -cyclogeraniumsäure-äthylester (II), den 4-Oxy- $\beta$ -cyclogeraniumsäureester (III), den Safransäure-äthylester (V) und das Safranol das Safranal nach einer neuen Synthese hergestellt. Gleichzeitig bildete sich als Dehydrierungsprodukt 2,3,6-Trimethylbenzaldehyd.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## 224. Carotinoidsynthesen XVIII. Synthese des 1,18-Di- $\beta$ -naphtyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-nonaens

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

(12. X. 55.)

Um feststellen zu können, welchen Einfluss der Ersatz zweier Phenylreste durch  $\beta$ -Naphtylreste in Polyenen ausübt, haben wir das 1,18-Di- $\beta$ -naphtyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-nonaen (V) hergestellt. Der Weg war der für solche Synthesen übliche. Aus Naphtalaceton (I) hat man mittels Propargylmagnesiumbromid das 1- $\beta$ -Naphtyl-3-methyl-hexen-(1)-in-(5)-ol-(3) (II) dargestellt und dieses als Di-magnesiumverbindung mit Octen-(4)-dion-(2,7) kondensiert. In dem entstandenen 1,18-Di- $\beta$ -naphtyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-trien-(1,9,17)-diin-(5,13)-tetraol-(3,7,12,16) (III) wurden die Dreifachbindungen katalytisch zu Kohlenstoffdoppelbindungen reduziert, und aus dem so gebildeten, rohen 1,18-Di- $\beta$ -naphtyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-pentaen-(1,5,9,13,17)-tetraol-(3,7,12,16) (IV) wurde mittels Toluolsulfonsäure Wasser abgespalten. So erhielt man eine kleine Menge 1,18-Di- $\beta$ -naphtyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-nonaen (V), und zwar die ganz-trans-Form und eine eis-Form.

Die ganz-trans-Form ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ausserordentlich schwer löslich, so dass es mühsam ist, auch nur einige Milligramme umzukristallisieren. Erhitzt man sie längere Zeit in höher siedenden Lösungsmitteln wie Tetrachloräthan, so findet

<sup>1)</sup> L. I. Smith & J. Nichols, J. org. Chem. 6, 489 (1941).