

# 140. Synthesen in der Carotinoid-Reihe.

11. Mitteilung<sup>1)</sup>.

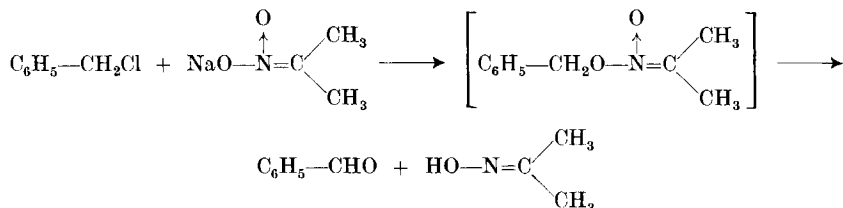
## $\alpha,\beta$ -Ungesättigte Carbonylverbindungen aus Allylhalogeniden mittels Nitroparaffinen

von M. Montavon, H. Lindlar, R. Marbet, R. Rüegg, G. Ryser,  
G. Saucy, P. Zeller und O. Isler.

Herrn Prof. Dr. T. Reichstein zum 60. Geburtstag gewidmet.

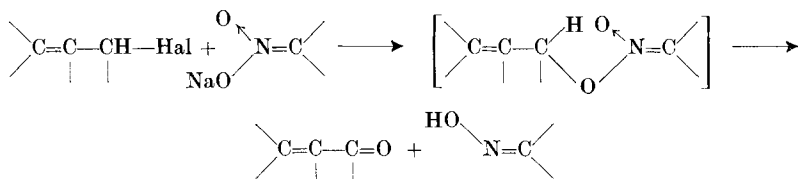
(29. V. 57.)

Benzylhalogenide können durch Umsetzung mit den Natriumsalzen der Nitroparaffine in Aldehyde und Ketone übergeführt werden<sup>2)</sup>, was nachfolgend am Beispiel der Herstellung von Benzaldehyd aus Benzylchlorid illustriert wird:



Intermediär bilden sich dabei Nitronester, welche meistens unbeständig sind und in Carbonylverbindung und Oxim zerfallen. Diese Reaktionsfolge gestattet in der aromatischen Chemie eine einfache Darstellung von Aldehyden und Ketonen. In der aliphatischen und alicyclischen Reihe wurde die Reaktion bisher wenig untersucht. Nach H. B. Hass & M. L. Bender<sup>3)</sup> versagte die Methode bei primären Alkylhalogeniden. Kürzlich gelang jedoch S. V. Lieberman<sup>4)</sup> die Darstellung von Undecanal und Dodecanal aus den entsprechenden Bromiden.

Wie wir nun gefunden haben, eignet sich diese Methode vorzüglich zur Herstellung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Mono- und Dialdehyden bzw. -ketonen aus Allylhalogeniden.



<sup>1)</sup> 10. Mitteilung dieser Reihe: Helv. **40**, 1242 (1957).

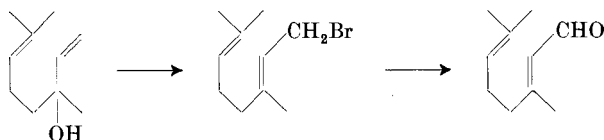
<sup>2)</sup> Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie, 4. Auflage, Bd. VII, S. 202.

<sup>3)</sup> H. B. Hass & M. L. Bender, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1767 (1949).

<sup>4)</sup> S. V. Lieberman, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1114 (1955).

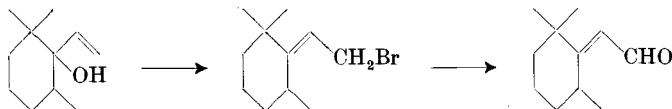
Allylhalogenide reagieren exotherm mit den Alkalisalzen der Nitroparaffine zu den entsprechenden Nitronestern, welche schon bei tiefer Temperatur oder bei gelindem Erwärmen in die entsprechende  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Carbonylverbindung und das vom Nitroparaffin sich ableitende Oxim zerfallen. Dabei können einerseits primäre oder sekundäre Nitroparaffine, andererseits primäre oder sekundäre Allylchloride und Allylbromide eingesetzt werden, wobei die Bromide durchweg bessere Ausbeuten ergeben. Die optimalen Reaktionsbedingungen sind von der Reaktionsfähigkeit des verwendeten Halogenids und Alkalisalzes abhängig.

Wir haben diese Reaktionsfolge für den Aufbau einiger  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Aldehyde und Ketone angewendet, die wir als Bausteine in unseren Carotinoidsynthesen benötigen. Nachfolgend beschreiben wir einige typische Beispiele:

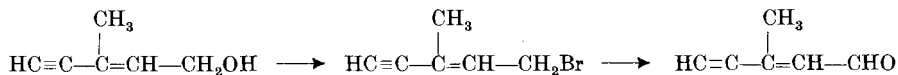


Geranyl bromid, das durch Bromierung von Linalool mittels Bromwasserstoffsäure oder Phosphortribromid leicht erhältlich ist, ergibt bei der Umsetzung mit dem Kaliumsalz des 2-Nitropropan Citral in über 75% Ausbeute. Citral ist der Hauptbestandteil des Lemongrasöls und als Baustein für die Synthese des Vitamin A<sup>5)</sup> und des  $\beta$ -Carotins<sup>6)</sup> von grosser technischer Bedeutung.

In analoger Weise lassen sich die homologen Aldehyde, wie z. B.  $\epsilon$ -Methylcitral<sup>7)</sup> und Farnesal<sup>8)</sup>, aus den entsprechenden Allylhalogeniden gewinnen.



2,6,6-Trimethylcyclohexyliden-äthylbromid, das bei der Bromierung von 2,6,6-Trimethyl-1-vinyl-cyclohexanol entsteht, führt bei der Behandlung mit dem Kaliumsalz des 2-Nitropropan zum schon früher beschriebenen Iso-C<sub>11</sub>-aldehyd<sup>9)</sup>.



<sup>5)</sup> O. Isler, W. Huber, A. Ronco & M. Kofler, *Helv.* **30**, 1911 (1947).

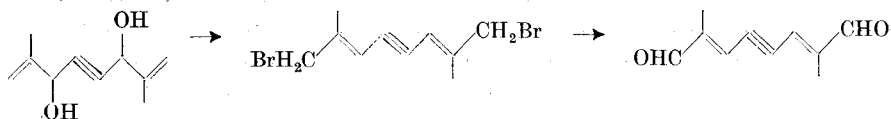
<sup>6)</sup> O. Isler, H. Lindlar, M. Montavon, R. Rüegg & P. Zeller, *Helv.* **39**, 249 (1956).

<sup>7)</sup> Y.-R. Naves, A. V. Grampoloff & P. Bachmann, *Helv.* **30**, 1599 (1947); M. Stoll & A. Commarmont, *Helv.* **32**, 1354 (1949).

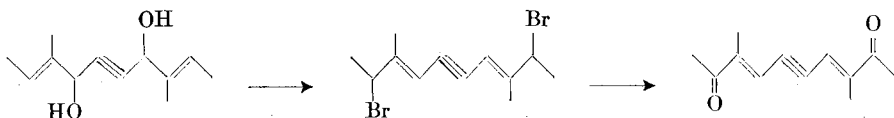
<sup>8)</sup> Y.-R. Naves, *Helv.* **32**, 1799 (1949); M. Stoll & A. Commarmont, *Helv.* **32**, 1356 (1949).

<sup>9)</sup> O. Isler, M. Montavon, R. Rüegg & P. Zeller, *Helv.* **39**, 259 (1956).

Aus 1-Brom-3-methyl-penten-(2)-in-(4), das durch Bromierung des Vitamin-A-Zwischenproduktes 3-Methyl-penten-(2)-in-(4)-ol-(1)<sup>5)</sup> gebildet wird, erhält man das 3-Methyl-penten-(2)-in-(4)-al-(1). Wir haben diesen bereits bekannten C<sub>6</sub>-Aldehyd<sup>10)</sup> als Ausgangsmaterial für eine neue Synthese von  $\beta$ -Carotin verwendet<sup>11)</sup>.



Nach dem gleichen Reaktionsschema sind auch Dicarboxylverbindungen zugänglich. 1,8-Dibrom-2,7-dimethyl-octadien-(2,6)-in-(4)<sup>12)</sup>, das durch Kondensation von Methacrolein mit Acetylendimagnesiumbromid und anschließende Bromierung entsteht, ergibt bei der Umsetzung mit dem Natriumsalz des 2-Nitropropanes in der Kälte den C<sub>10</sub>-Dialdehyd, ein Zwischenprodukt unserer Synthesen von Lycopin<sup>13)</sup> sowie von Crocetin und Bixin<sup>1)</sup>.



In analoger Weise erhält man ausgehend vom 3,8-Dimethyl-4,7-dihydroxy-decadien-(2,8)-in-(5)<sup>14)</sup>, das bei der Kondensation von 2 Mol. Tigraldehyd mit Acetylendimagnesiumbromid entsteht, über das 3,8-Dimethyl-2,9-dibrom-decadien-(3,7)-in-(5) das C<sub>12</sub>-Diketon. Seinen Dienoläther haben wir als Mittelkomponente für den Aufbau verschiedener symmetrischer Carotinoide verwendet<sup>14)</sup>.

Die beschriebene Reaktionsfolge ergänzt die schon bekannten Methoden zur Überführung eines Allylkohols in die entsprechende  $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindung. Sie gestattet, wie die *Arens-Van-Dorp*-Synthese<sup>15)</sup> und die von uns in früheren Arbeiten<sup>6)9)13)</sup> verwendete Acetal-Enoläther-Kondensation, die Verlängerung eines Aldehyds oder Ketons um 2 oder mehr C-Atome. Die Methode ergibt damit eine neue Möglichkeit für den Aufbau von Isoprenketten, wie

<sup>10)</sup> I. Heilbron, E. R. H. Jones & M. Julia, J. chem. Soc. **1949**, 1430.

<sup>11)</sup> O. Isler, L. H. Chopard-dit-Jean, M. Montavon, R. Rüegg & P. Zeller, Helv. **40**, 1256 (1957).

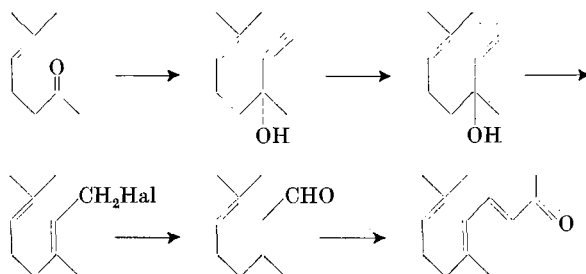
<sup>12)</sup> P. Mildner & B. C. L. Weedon, J. chem. Soc. **1953**, 3294.

<sup>13)</sup> O. Isler, H. Gutmann, H. Lindlar, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser & P. Zeller, Helv. **39**, 463 (1956).

<sup>14)</sup> O. Isler, M. Montavon, R. Rüegg & P. Zeller, Liebigs Ann. Chem. **603**, 129 (1957).

<sup>15)</sup> D. A. Van Dorp, J. F. Arens & O. Stephenson, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **70**, 289 (1951).

im folgenden Schema am Beispiel der Synthese von Pseudojonon aus Methylheptenon dargestellt wird.



### Experimenteller Teil<sup>16)</sup>.

#### Citral.

a) Geranyl bromid. 27,8 g Linalool werden in 50 cm<sup>3</sup> abs. Äther gelöst, mit 23,8 g Phosphortribromid unter Rühren bei ca. –5° allmählich versetzt und 60 Min. bei –5° gerührt. Man giesst das Reaktionsgemisch auf Eis, trennt die Ätherschicht ab, wäscht sie nacheinander zweimal mit kaltem Wasser und mit kalter 1-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung, trocknet mit Calciumchlorid und dampft ein. Man erhält 43,4 g rohes Geranyl bromid, das ohne Reinigung weiter umgesetzt wird.

b) Citral. 13,8 g Kaliumhydroxyd werden in 22 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und mit 140 cm<sup>3</sup> Isopropylalkohol verdünnt. Dann werden 19,6 g 2-Nitropropan bei 20° allmählich zugefügt, kurz gerührt und 43,4 g Geranyl bromid auf einmal zugegeben, wobei sich die Reaktionsmischung langsam erwärmt. Man hält die Temperatur 20 Min. auf 40–45°, gibt 500 cm<sup>3</sup> Wasser zu und extrahiert mit Petroläther (Siedebereich 40–50°). Man wäscht die Petrolätherlösung nacheinander mit 1-n. Natronlauge und mit 1-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung, trocknet mit Natriumsulfat und dampft das Lösungsmittel ein. Man erhält 29 g Roh-Citral, mit einem UV.-Absorptionsmaximum bei 233 m $\mu$  ( $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 770$ ). Das Produkt ist bromfrei und kann durch Hydrogensulfidextraktion und Destillation gereinigt werden: 21,6 g, Sdp. 70–72°/0,1 mm, UV.-Absorptionsmaximum bei 233 m $\mu$  ( $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 928$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  Ber. C 78,89 H 10,59% Gef. C 79,16 H 10,32%

#### Farnesal.

Natürliches Nerolidol,  $[\alpha]_D = +14^\circ$ , wird wie im vorherigen Abschnitt angegeben mit Phosphortribromid bromiert und das erhaltene Farnesylbromid mit dem Kaliumsalz des 2-Nitropropan behandelt. Man erhält Farnesal mit einem UV.-Absorptionsmaximum bei 232 m $\mu$  ( $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 600$ ). Das daraus bereitete Dinitrophenylhydrazon kristallisiert nach viermaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid-Methanol in orangen Blättchen, Smp. 102–103°<sup>8)</sup>.

$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{N}_4$  Ber. C 62,98 H 7,05 N 13,99%  
Gef. „ 62,76 „ 7,25 „ 13,90%

In genau gleicher Weise lässt sich synthetisches Nerolidol<sup>17)</sup> in Farnesal überführen. Das Dinitrophenylhydrazon schmilzt ebenfalls bei 102–103°, und die Mischprobe mit obigem Produkt gibt keine Depression.

<sup>16)</sup> Die UV.-Absorptionsspektren wurden mit einem Beckman-Spektrometer DU aufgenommen; Lösungsmittel: Petroläther, sofern nicht anders vermerkt. Alle Smp. sind unkorrigiert.

<sup>17)</sup> O. Isler, R. Rüegg, L. Chopard-dit-Jean, H. Wagner & K. Bernard, Helv. **39**, 897 (1956).

$\varepsilon$ -Methyl-citral.

Ausgehend von 3,6,7-Trimethyl-octadien-(1,6)-ol-(3) erhält man in gleicher Weise wie in den vorherigen Beispielen das 3,6,7-Trimethyl-octadien-(2,6)-al-(1), Sdp. 70°/0,15 mm,  $n_D^{25} = 1,490$ , UV.-Absorptionsmaximum bei 233 m $\mu$  ( $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 900$ ).

iso-C<sub>11</sub>-Aldehyd.

a) 2,6,6-Trimethyl-1-äthynyl-cyclohexanol. In eine Lösung von 1,4 g Lithium in 700 cm<sup>3</sup> flüssigem Ammoniak wird Acetylen bis zur vollständigen Umsetzung eingeleitet. Dann gibt man 24,5 g 2,6,6-Trimethyl-cyclohexanon zu und rührt 25 Std. unter Feuchtigkeitsausschluss. Nach Zugabe von 20 g Ammoniumchlorid wird das Ammoniak verdampft und der Rückstand in Äther aufgenommen. Man wäscht die Ätherlösung mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und dampft das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert, und man erhält 28 g 2,6,6-Trimethyl-1-äthynyl-cyclohexanol; Sdp. 81—83°/10 mm; akt. „H“ 0,98 und 1,99.

b) 2,6,6-Trimethyl-1-vinyl-cyclohexanol. 28 g 2,6,6-Trimethyl-1-äthynyl-cyclohexanol werden in 150 cm<sup>3</sup> Petroläther (Siedebereich 80—100°) gelöst, mit 0,3 cm<sup>3</sup> Chinolin und 3 g Lindlar-Katalysator versetzt und bis zur Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff hydriert. Man filtriert vom Katalysator ab, dampft das Lösungsmittel ein und erhält 28,3 g rohes 2,6,6-Trimethyl-1-vinyl-cyclohexanol, das ohne Reinigung weiter umgesetzt wird.

c) 2,6,6-Trimethyl-cyclohexyliden-äthylbromid. Das unter b) erhaltene Rohprodukt wird in 60 cm<sup>3</sup> trockenem Benzol gelöst, mit 16,7 g Phosphortribromid unter Rühren versetzt und auf 50° erhitzt. Die bald einsetzende exotherme Reaktion wird durch Kühlen kontrolliert, so dass die Temperatur 65° nicht übersteigt. Anschliessend rührt man noch 1 Std. bei 50—60°. Man giesst die Reaktionsmischung auf Eiswasser, trennt die Benzollösung ab und wäscht sie mit 5-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat dampft man das Benzol ab. Man erhält 37,6 g rohes 2,6,6-Trimethyl-cyclohexyliden-äthylbromid, das ohne Reinigung weiter umgesetzt wird.

d) 2,6,6-Trimethyl-cyclohexyliden-acetaldehyd. Zu einer Lösung von 11,3 g Kaliumhydroxyd in 15 cm<sup>3</sup> Wasser und 50 cm<sup>3</sup> Dimethylformamid werden 16,2 g 2-Nitropropan unter Rühren und Kühlen allmählich zugegeben. Anschliessend wird noch 1 Std. bei Zimmertemperatur gerührt. Darauf gibt man auf einmal 37,6 g rohes 2,6,6-Trimethylcyclohexyliden-äthylbromid und 100 cm<sup>3</sup> Dimethylformamid zu und rührt die Mischung 18 Std., wobei anfänglich schwach gekühlt werden muss, damit die Temperatur nicht über 30° steigt. Nach Zugabe von 300 cm<sup>3</sup> Wasser extrahiert man mit Petroläther (Siedebereich 40—50°). Man wäscht die Petrolätherlösung mit verdünnter Natronlauge und mit 5-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung, trocknet mit Natriumsulfat und dampft das Lösungsmittel im Vakuum ab. Man erhält 25 g rohen 2,6,6-Trimethylcyclohexyliden-acetaldehyd mit einem UV.-Absorptionsmaximum bei 236,5 m $\mu$  ( $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 610$ ). Das Produkt wird in Petroläther (Siedebereich 40—50°) gelöst und durch eine Säule aus 150 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Akt. II) filtriert. Das nach Entfernen des Lösungsmittels zurückbleibende Öl wird im Vakuum destilliert. Sdp. 101—102°/11 mm,  $n_D^{23} = 1,4977$ . Das Phenylsemicarbazon kristallisiert aus Methanol in farblosen Nadeln, Smp. 129—130°, UV.-Absorptionsmaxima bei 241 und 284,5 m $\mu$  ( $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 634$  und 552). Die Mischprobe mit einem auf anderem Wege<sup>9)</sup> hergestellten Präparat ergibt keine Depression.

3-Methyl-penten-(2)-in-(4)-al-(1)<sup>10)</sup>.

a) 1-Brom-3-methyl-penten-(2)-in-(4). 96 g 3-Methyl-penten-(2)-in-(4)-ol-(1) (Sdp. 63°/10 mm; Smp. -12°) werden in 600 cm<sup>3</sup> abs. Äther gelöst und nach Zugabe von 6 cm<sup>3</sup> Pyridin bei -15° unter Rühren allmählich mit einer Lösung von 36 cm<sup>3</sup> Phosphortribromid in 180 cm<sup>3</sup> abs. Äther versetzt. Man rührt weitere 2 Std. ohne Kühlung und giesst das Reaktionsgemisch auf Eiswasser. Man wäscht die Ätherlösung mit 2-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung und mit gesättigter NaCl-Lösung, trocknet mit Natriumsulfat und dampft den Äther unter Durchleiten eines schwachen Stickstoffstromes ab. Man

destilliert den Rückstand im Vakuum und erhält 125 g 1-Brom-3-methyl-penten-(2)-in-(4), Sdp. 45–50°/14 mm,  $n_D^{23} = 1,5185$ –1,5203.

b) 3-Methyl-penten-(2)-in-(4)-al-(1). Zu einer Lösung von 37,5 g Natriumhydroxyd in 37,5 cm<sup>3</sup> Wasser und 183 cm<sup>3</sup> Methanol werden bei 8–10° 94 cm<sup>3</sup> 2-Nitropropan unter Rühren und Kühlen allmählich zugefügt. Man rührt noch 1 Std. bei derselben Temperatur und gibt die so erhaltene Lösung bei 0–5° allmählich zu einer gut gerührten Lösung von 125 g 1-Brom-3-methyl-penten-(2)-in-(4) in 100 cm<sup>3</sup> Methanol. Man rührt weitere 5 Std. unter Eiskühlung, gibt eine Spur Tocopherol zu, giesst das Reaktionsgemisch auf Eiswasser und extrahiert mit Petroläther (Siedebereich 40–50°). Man wäscht den Extrakt dreimal mit kalter 0,5-proz. Natronlauge, einmal mit kalter 0,5-n. Schwefelsäure und einmal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat destilliert man das Lösungsmittel im Vakuum ab. Man fraktioniert den Rückstand im Vakuum und erhält 40 g 3-Methyl-penten-(2)-in-(4)-al-(1), Sdp. 40–44°/14 mm,  $n_D^{23} = 1,4970$ –1,4995, UV.-Absorptionsmaximum bei 252 m $\mu$  ( $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 1065$ ). Das Produkt ist sehr unbeständig und zersetzt sich an der Luft, so dass während der ganzen Umsetzung (inkl. Destillation) in einer Stickstoffatmosphäre gearbeitet wird.

Das Dinitrophenylhydrazon bildet rote Kristalle, Smp. 152°.

#### C<sub>10</sub>-Dialdehyd.

a) 1,8-Dibrom-2,7-dimethyl-octadien-(2,6)-in-(4). 4 kg 2,7-Dimethyl-3,6-dihydroxy-octadien-(1,7)-in-(4) werden in 60 l Methylenchlorid gelöst und auf 10° gekühlt. Unter kräftigem Rühren gibt man 10 l 60-proz. Bromwasserstoffsäure allmählich zu, so dass die Temperatur 25° nicht übersteigt. Man rührt weitere 60 Min., trennt die Methylenchloridlösung ab, wäscht sie nacheinander mit Wasser und mit 5-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung und dampft das Lösungsmittel schonend ab. Der Rückstand wird aus Petroläther (Siedebereich 40–50°) kristallisiert, und man erhält 5,5–6 kg 1,8-Dibrom-2,7-dimethyl-octadien-(2,6)-in-(4), das für die weitere Umsetzung genügend rein ist.

b) C<sub>10</sub>-Dialdehyd. Zu einer Lösung von 348 g Natriumhydroxyd in 1200 cm<sup>3</sup> Methanol und 350 cm<sup>3</sup> Wasser werden 840 g 2-Nitropropan unter Rühren und Kühlen in einer Stickstoffatmosphäre allmählich zugefügt, so dass die Temperatur 10° nicht übersteigt. Anschliessend rührt man noch 1 Std. bei 5–10°. Die so erhaltene Lösung gibt man im Verlaufe von 1–2 Std. bei 4–8° zu einer gut gerührten Suspension von 1060 g 1,8-Dibrom-2,7-dimethyl-octadien-(2,6)-in-(4) in 4200 cm<sup>3</sup> Methanol und rührt noch weitere 5 Std. bei derselben Temperatur. Man giesst die Reaktionsmischung auf 2000 cm<sup>3</sup> Eiswasser und extrahiert zweimal mit je 2000 cm<sup>3</sup> Benzol. Man wäscht die Benzollösungen nacheinander zweimal mit eiskalter verdünnter Natronlauge, mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure und mit verdünnter Natriumhydrogencarbonatlösung und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. Zur Reinigung wird der Rückstand aus Isopropylalkohol oder Petroläther (Siedebereich 80–100°) kristallisiert. Man erhält 340–360 g 2,7-Dimethyl-octadien-(2,6)-in-(4)-dial-(1,8) als gelbliche Kristalle vom Smp. 68–69°; UV.-Absorptionsmaxima bei 310 und 330 m $\mu$  ( $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 1940$  und 2030). Das Produkt ist mit einem auf anderem Wege<sup>18)</sup> hergestellten Präparat identisch.

#### C<sub>12</sub>-Diketon.

a) 3,8-Dimethyl-2,9-dibrom-decadien-(3,7)-in-(5). 167 g 3,8-Dimethyl-4,7-dihydroxy-decadien-(2,8)-in-(5) werden in 1200 cm<sup>3</sup> abs. Äther gelöst und unter Rühren bei 0° mit 234 g Phosphortribromid tropfenweise versetzt. Die Mischung wird 16 Std. bei 0° gerührt und anschliessend auf Eis gegossen. Die Ätherlösung wird abgetrennt, dreimal mit Wasser und einmal mit 1-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und unter 50° abgedampft. Man erhält 260 g rohes, kristallines 3,8-Dimethyl-2,9-dibrom-decadien-(3,7)-in-(5), das ohne Reinigung weiter umgesetzt wird.

<sup>18)</sup> H. H. Inhoffen, O. Isler, G. von der Bey, G. Raspé, P. Zeller & R. Ahrens, Liebigs Ann. Chem. **580**, 7 (1953).

b)  $C_{12}$ -Diketon. Eine Suspension von 108 g Kaliumhydroxyd in 1300 cm<sup>3</sup> Aceton wird mit 54 cm<sup>3</sup> Wasser und 177 g 2-Nitropropan versetzt und bis zur vollständigen Umsetzung in einer Stickstoffatmosphäre energisch gerührt. Hierauf gibt man 260 g 3,8-Dimethyl-2,9-dibrom-decadien-(3,7)-in-(5) portionenweise zu. Dabei wird die Temperatur durch gelegentliches Kühlen auf 25–30° gehalten. Man rührt weitere 16 Std. bei 25–30°, fügt dann allmählich 1900 cm<sup>3</sup> Wasser zu und saugt die Kristalle ab. Man trocknet das Produkt im Vakuum und kristallisiert es aus Methanol um. Man erhält 86,5 g 3,8-Dimethyl-2,9-dioxo-decadien-(3,7)-in-(5) als gelbliche Nadeln; Smp. 108–109°; UV.-Absorptionsmaxima bei 309 und 329 m $\mu$  ( $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 1540$  und 1490). Die Mischprobe mit einem auf anderem Wege hergestellten Präparat<sup>14)</sup> ergibt keine Depression.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Dr. H. Waldmann) ausgeführt.

#### SUMMARY.

Starting with linalöl, citral has been prepared by reacting a geranyl halide with alkali salts of nitro paraffines. By the same method other  $\alpha, \beta$ -unsaturated carbonyl compounds were obtained, which are useful intermediates for the synthesis of carotenoids.

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

### 141. Synthesen in der Carotinoid-Reihe.

12. Mitteilung<sup>1)</sup>.

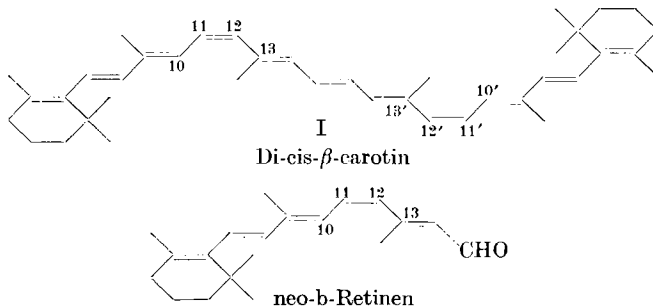
#### Synthese von 11,11'-Di-cis- $\beta$ -carotin nach einem neuen Aufbauprinzip

von O. Isler, L. H. Chopard-dit-Jean, M. Montavon, R. Rüegg und P. Zeller.

Herrn Prof. Dr. T. Reichstein zum 60. Geburtstag gewidmet.

(29. V. 57.)

Das von P. Karrer und Mitarb.<sup>2)</sup> erstmals beschriebene 11,11'-Di-cis- $\beta$ -carotin (I) steht zum all-trans- $\beta$ -Carotin strukturell im selben Verhältnis wie neo-b-Retinen zum all-trans-Vitamin-A-aldehyd oder Retinen.



<sup>1)</sup> 11. Mitteilung dieser Reihe: Helv. **40**, 1250 (1957).

<sup>2)</sup> C. H. Eugster, C. F. Garbers & P. Karrer, Helv. **36**, 1378 (1953).