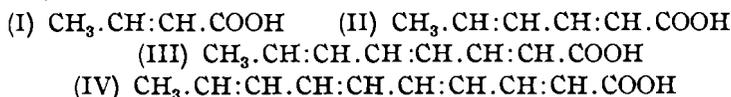


331. Richard Kuhn und Max Hoffer:
Synthese ungesättigter farbiger Fettsäuren (Über konjugierte
Doppelbindungen, XIII¹⁾).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung Heidelberg, Institut für Chemie.]
 (Eingegangen am 2. August 1930.)

In einem Beitrag „Zur Kenntnis der Äthylengruppe als Chromophor“ haben R. Kuhn und A. Winterstein²⁾ aus den an synthetischen und natürlichen Polyen-Farbstoffen gemachten Beobachtungen gefolgert, daß ein aliphatischer Kohlenwasserstoff 5—6 Doppelbindungen in ununterbrochener Konjugation besitzen muß, um farbig zu erscheinen. Weiter wurde gezeigt, daß eine mit Doppelbindungen konjugierte freie Carboxylgruppe im Farbwert annähernd $1\frac{1}{2}$ Doppelbindungen entspricht. Unter den noch unbekannteren Vinylen-Homologen der Crotonsäure (I) und Sorbinsäure (II) war daher das Übergreifen der Absorptionsbanden auf den sichtbaren Teil des Spektrums zwischen der Octatriensäure (III) und der Decatetraensäure (IV) zu erwarten.



Die Synthese der Octatriensäure und der Decatetraensäure, die wir im folgenden beschreiben, hat diese Erwartungen bestätigt. Die dreifach ungesättigte Säure ist noch weiß, erscheint erst in dicker Schicht schwach citronengelb. Die vierfach ungesättigte Säure ist intensiv gelb. In Übereinstimmung mit den bereits³⁾ zusammengestellten Erfahrungen findet auch hier bei der Salzbildung bedeutende Farbaufhellung statt. Die Natrium-, Calcium-, Barium-, Blei- und Silbersalze der Octatrien- und Decatetraensäure sind rein weiß.

Unsere Synthese geht aus vom Acetaldehyd, der durch Kondensation mit sich selbst oder besser mit Crotonaldehyd das Hexadienal, den Aldehyd der Sorbinsäure (V), liefert.



Der Sorbinaldehyd reagiert unter den Versuchsbedingungen noch mit einem weiteren Molekül Acetaldehyd unter Bildung von Octatrienal (VI). Das Hexadienal gibt bei der Kondensation mit Malonsäure in Pyridin nach O. Doebner⁴⁾ Octatrien-(2.4.6)-säure-(I) (III), aus dem Octatrienal wird in entsprechender Weise die Decatetraen-(2.4.6.8)-säure-(I) (IV) gewonnen.

In der Absicht, seine Benzolformel auf synthetischem Wege zu beweisen, hat A. v. Kekulé⁵⁾ schon im Jahre 1872 die Darstellung des Sorbinaldehyds angestrebt, aus dem er durch innermolekulare Wasserabspaltung den cyclischen Kohlenwasserstoff C_6H_8 zu gewinnen hoffte. Kekulé kondensierte Crotonaldehyd mit Acetaldehyd unter der Einwirkung von Chlorzink und er scheint in der bei etwa 172° siedenden Fraktion das Hexadienal erstmals in Händen gehabt zu haben, wenn auch die Menge zu einer näheren Unter-

¹⁾ XII. Mitt.: R. Kuhn, A. Winterstein u. W. Kaufmann, B. **63**, 1489 [1930].

²⁾ Helv. chim. Acta **12**, 899 [1929]. ³⁾ Helv. chim. Acta **12**, 899 [1929].

⁴⁾ B. **33**, 2140 [1900].

⁵⁾ A. **162**, 105—107.

suchung nicht ausreichte. Daneben erhielt er noch einen Aldehyd $C_8H_{10}O$, der vermutlich schon Octatrienal darstellte.

S. Zeisel und B. v. Bitt (6) haben die bei der Darstellung des Crotonaldehyds aus Acetaldehyd mit Natriumacetat abfallenden höheren Aldehyde fraktioniert und zwei Verbindungen C_8H_8O erhalten, von denen S. Zeisel und M. Neuwirth⁷⁾ später zeigen konnten, daß die bei $55-60^0$ ($24-26$ mm) siedende α -Vinyl-crotonaldehyd $CH_2:CH.C(CHO):CH.CH_3$, die bei $75-80^0$ ($24-26$ mm) siedende vermutlich Hexadienal (V) ist. Wir haben die Versuche von S. Zeisel und seinen Mitarbeitern wiederholen lassen und den höher siedenden Aldehyd C_8H_8O durch Darstellung des Aldazins sowie durch Kondensation mit Malonsäure zu Octatrien-(2.4.6)-säure-(I) mit dem von uns auf anderem Wege erhaltenen Sorbinaldehyd identisch befunden.

Nach einer Untersuchung von P. Sabatier und G. Gaudion⁸⁾ scheinen sich Hexadienal und Octatrienal auch aus Acetaldehyd-Dampf über UO_2 bei 360^0 zu bilden. Die ungesättigten Aldehyde wurden nicht näher beschrieben, aber es gelang, durch katalytische Hydrierung der Reaktionsprodukte *n*-Hexyl-, *n*-Octyl- und *n*-Decylalkohol zu erhalten.

Die Reindarstellung des Sorbinaldehyds, seine Oxydation zu Sorbinsäure und die Charakterisierung durch ein Semicarbazon ist P. Baumgarten und G. Glatzel⁹⁾ gelungen. Sie erhielten den Sorbinaldehyd, gemischt mit einem Aldehyd $C_8H_{10}O$, in einer höchst bemerkenswerten Reaktion, nämlich durch Einwirkung von Natronlauge auf das Natriumsalz der Enolform des Glutacondialdehyds $NaO.CH:CH.CH:CH:O$, wobei gleichzeitig Ameisensäure abgespalten wird. Leider liefert dieses Verfahren im günstigsten Falle nur 0.15 g vom Gemisch der Aldehyde, da es nur mit geringen Substanzmengen ausführbar ist. Den Aldehyd $C_8H_{10}O$ halten P. Baumgarten und G. Glatzel für cyclisch, da er nur 4 Atome Brom unter gleichzeitiger Abspaltung von Bromwasserstoff aufnimmt, während ihrer Ansicht nach ein Octatrienal bis zu 6 Atome Brom addieren müßte. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß bei höheren Polyenen durch Brom im allgemeinen nur ein Teil der Doppelbindungen erfaßt wird. Schon die Elaiostearinsäure, die nach J. Böeseken¹⁰⁾ 3 konjugierte Doppelbindungen weit ab von der Carboxylgruppe trägt, nimmt unter den üblichen Bedingungen nur 4 Atome Brom auf. Wir halten es daher für wahrscheinlich, daß der goldgelbe Aldehyd $C_8H_{10}O$ (Sdp.₁ = 79^0) von Baumgarten Octatrienal (VI) darstellt, zumal ein cyclischer Aldehyd dieser Zusammensetzung farblos sein müßte.

Mehrfach ungesättigte Aldehyde der Benzol- und Furan-Reihe sind von G. Engelberg¹¹⁾ und von D. Vorländer¹²⁾ aus Benzaldehyd, von W. König¹³⁾ aus Furfurol durch Kondensation mit Acetaldehyd unter der Einwirkung von Natronlauge gewonnen worden. In der aliphatischen Reihe hat aber die Anwendung von Natronlauge nach sehr zahlreichen Erfahrungen, die vielfach in Patenten niedergelegt sind, wenig Aussicht, in befriedigender Ausbeute zu den Vinylen-Homologen des Crotonaldehyds zu führen, da die Entstehung von Aldehyd-Harzen das Reaktionsbild beherrscht.

6) Monatsh. Chem. **29**, 591 [1908].

7) A. **433**, 121 [1923].

8) Compt. rend. Acad. Sciences **166**, 632 [1918].

9) B. **59**, 2658 [1926].

10) J. Böeseken u. H. J. Ravenswaay, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 241 [1925].

11) Über Benzyliden-crotonaldehyd, Dissertation, Univ. Berlin 1914.

12) D. Vorländer, E. Fischer u. K. Kunze, B. **58**, 1284 [1925]; D. Vorländer u. E. Daehn, B. **62**, 541 [1929].

13) B. **58**, 2559 [1925].

Eine Methode, die es gestattet, in kurzer Zeit große Mengen rohes Hexadienal und rohes Octatrienal zu gewinnen, fanden wir in der Einwirkung von sekundären Aminen auf Acetaldehyd oder auf Gemische von Acetaldehyd und Crotonaldehyd. Das sekundäre Amin wirkt dabei als Katalysator, es genügt z. B. ein Zusatz von 1% Piperidin. Durch frakt. Destillation des Reaktionsgemisches werden an Hexadienal bzw. Octatrienal reiche Fraktionen gewonnen, die für zahlreiche Umsetzungen unmittelbar Verwendung finden können.

Was den Reaktionsmechanismus betrifft, so entsteht der Sorbinaldehyd offenbar durch Kondensation von Crotonaldehyd mit Acetaldehyd und das Octatrienal wird, wie wir in einem besonderen Versuch festgestellt haben, durch weitere Kondensation von Sorbinaldehyd mit Acetaldehyd gebildet. Die formelmäßig gleichfalls denkbare Bildung des Octatrienals aus 2 Molekülen Crotonaldehyd findet unter unseren Versuchsbedingungen nicht statt. Bei der Einwirkung von Piperidin auf reinen Crotonaldehyd war überhaupt keine Wasserbildung zu beobachten und in den geringen dem Sdp. nach vielleicht noch in Betracht kommenden Fraktionen war weder mit Hydrazin noch mit Malonsäure Hexadienal oder Octatrienal nachzuweisen. Dieses Verhalten des Crotonaldehyds ist beachtenswert, wenn man bedenkt, daß er nach J. Smedley¹⁴⁾ unter der Einwirkung von Kaliumcarbonat-Lösung ein Aldol $C_8H_{12}O_2$ mit gerader Kohlenstoffkette liefert und daß er nach R. Kuhn und A. Winterstein¹⁵⁾ mit Benzaldehyd in Gegenwart von verd. Natronlauge zu Phenyl-pentadienal $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CH:O$ kondensiert werden kann.

Aus der Hexadienal-Fraktion läßt sich mit Semicarbazid das von P. Baumgarten und G. Glatzel⁹⁾ beschriebene Semicarbazon des Sorbinaldehyds gewinnen, und die Einwirkung von Hydrazin führt zu dem in schwefelgelben Nadeln krystallisierenden Azin (VII), das sich besonders



gut zur Charakterisierung eignet. Für das Octatrienal ist ebenfalls das Azin (VIII) sehr charakteristisch, dessen Farbe orange ist,



ferner das Hydrazon, das aus verd. Lösung mit überschüssigem Hydrazin erhalten wird, und das Oxim. Als höhere Polyene geben die beiden Azine mit konz. Schwefelsäure und wasser-freier Ameisensäure, mit Arsen-trichlorid und Antimon-trichlorid prächtige Farbreaktionen (Tab. 2).

Die Umsetzungen des zweifach- und dreifach ungesättigten Aldehyds mit Malonsäure verlaufen kaum schlechter als die Sorbinsäure-Synthese von Doebner. Die Konstitution der erhaltenen Octatriensäure wurde durch katalytische Hydrierung zu Caprylsäure, die der Decatetraensäure durch katalytische Hydrierung zu Caprinsäure bewiesen.

Die Trien- und Tetraensäure entfärben soda-alkalische Permanganatlösung augenblicklich schon in der Kälte. Durch Chromsäure werden sie zu Essigsäure und Kohlendioxyd abgebaut. Brom in Eisessig wird entfärbt, der Verbrauch bleibt aber hinter dem aus der Zahl der Doppelbindungen

¹⁴⁾ Röntgenographische Analyse: J. Hengstenberg und R. Kuhn, Ztschr. Krystallogr., im Druck [1930].

¹⁵⁾ Helv. chim. Acta 12, 493 [1929].

berechneten sehr stark zurück. Die Bromierungsprodukte sind farblos, in Äther löslich, aber nicht einheitlich.

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, wie sich beide Säuren durch ihre Schmelzpunkte, sowie durch die Schmelzpunkte ihrer Methylester und Amide als Homologe der Crotonsäure und Sorbinsäure darstellen.

Tabelle 1.

| Säure | Formel | Schmp. | Schmp. des Methylesters | Schmp. des Amids |
|---------------------|---|------------|-------------------------|------------------|
| Crotonsäure | $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH} : \text{CH}] \cdot \text{COOH}$ | 72° | — | 150° |
| Sorbinsäure | $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH} : \text{CH}]_2 \cdot \text{COOH}$ | 134.5° | 5° | 168° |
| Octatriensäure . . | $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH} : \text{CH}]_3 \cdot \text{COOH}$ | 189—189.5° | 75.2—75.6° | 196.5—197.5° |
| Decatetraensäure | $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH} : \text{CH}]_4 \cdot \text{COOH}$ | 210—211° | 135—136° | verkohlt |

Es ist in Analogie zu den Diphenyl-polyenen¹⁴⁾ zu erwarten, daß die von uns erhaltenen Säuren alle Doppelbindungen in *trans*-Stellung enthalten.

Eine Reihe von Farbreaktionen der Octatrien- und Decatetraensäure, sowie der Azine des Hexadienals und Octatrienals führen wir in Tabelle 2 an. Zur Reaktion mit Antimontrichlorid wurden die Substanzen mit Chloroform verdünnt. Die Reaktionen der Azine treten schon in der Kälte augenblicklich ein und ändern sich beim Erwärmen nicht nennenswert.

Tabelle 2.

| Reagens | Octatrien-säure | Decatetraen-säure | Hexadienal-azin | Octatrienal-azin |
|--------------------------------|-----------------|-------------------|--------------------------------|------------------|
| konz. Schwefel-säure | citronengelb | bräunlich orange | citronengelb | braunstichig rot |
| Ameisensäure . . | farblos | weinrot | citronengelb | orange |
| Arsen-trichlorid . | hellbraun | smaragdgrün | chromgelb, grünlich tingierend | blutrot |
| Antimon-trichlorid | braun-orange | weinrot | citronengelb | blutrot |

Die Angaben bei den Säuren bezeichnen die nach kurzem Erhitzen beobachtete Farbe, die vielfach erst über verschiedene Zwischenstufen auftritt, dann aber längere Zeit bestehen bleibt. Die Decatetraensäure wird, um ein Beispiel näher auszuführen, beim Erhitzen mit Chloroform und viel SbCl_3 zuerst gelb, dann olive, später intensiv rot-grün, einer Lösung von Chlorophyll vergleichbar, und schließlich tief weinrot.

Es wird zu prüfen sein, ob die beschriebenen Aldehyd-Kondensationen auch durch sekundäre und andere Amine des Tier- und Pflanzenkörpers katalysierbar sind und wie sich die entstehenden mehrfach ungesättigten Aldehyde bzw. Säuren gegen biologische Reduktionssysteme verhalten.

Beschreibung der Versuche.

Kondensation von Crotonaldehyd mit Acetaldehyd.

Der Crotonaldehyd wurde aus einem technischen Produkt¹⁶⁾ durch Fraktionieren mit einer Widmer-Spirale gewonnen und der bei 102–104° (750 mm) übergehende Anteil (etwa 40%) verwendet. Den Acetaldehyd stellten wir aus Paraldehyd¹⁶⁾ frisch dar. 140 g Crotonaldehyd (2 Mole) und 172 g Acetaldehyd (4 Mole) werden in einem Erlenmeyer-Kolben von 500 ccm Inhalt mit 3 g Piperidin (Merck, depuratum) versetzt und 1–2 Stdn. stehen gelassen. Nach Zusatz der Base färbt sich die Flüssigkeit sofort über Gelb und Orange tiefrot. Erwärmung ist kaum zu beobachten. Nach etwa 1/2 Stde. scheidet sich ein geringer flockiger Niederschlag ab, gleichzeitig hellt sich die Farbe nach Orangerot auf.

Der Kolben wird nun mit einem in die Flüssigkeit eintauchenden Thermometer und einem guten Rückflußkühler (8–10 Kugeln) versehen und die Luft durch Kohlensäure verdrängt. Durch den Kühler lassen wir Chlorcalcium-Sole von –10° bis –15° ziehen. Man erhitzt nun nach Zugabe einiger Siedesteinchen langsam auf dem Wasserbad. Die Flüssigkeit beginnt bei etwa 47° lebhaft zu sieden. Der Siedepunkt steigt dann anfangs langsamer, später etwas rascher in 3–4 Stdn. schließlich auf 75–80°. Ist dieser Punkt erreicht, so gibt man noch 1 g Piperidin zu und erhitzt, immer unter Kohlendioxyd, noch weitere 3–4 Stdn. (75–80°), wobei die Flüssigkeit allmählich zu sieden aufhört. Bereits bei 65–70° wird Wasserbildung bemerkbar. Es entstehen zunächst kleine Tröpfchen am Rande der Oberfläche, die in dem Maße, als sie sich vergrößern, zu Boden sinken. Gegen Ende der Reaktion haben sich 20–30 ccm am Boden angesammelt. Nach dem Erkalten wird die wäßrige Schicht abgelassen, die übrige dunkel rotorange gefärbte Flüssigkeit mit etwas Äther verdünnt und über Natriumsulfat getrocknet. Man dampft den Äther im Vakuum ab und fraktioniert den Rückstand unter Kohlendioxyd mit einer Widmer-Spirale bei 12 mm.

Nach Abtrennung des Vorlaufs steigt die Temperatur rasch auf 64°, dann langsamer bis 73° (ohne nennenswerte Schlieren in der Vorlage); etwas rascher bis 75° und langsamer bis 78°; wieder rascher bis 83°, abermals langsamer bis 97° und weiterhin recht langsam gegen 102–103°. Die Geschwindigkeit der Temperatur-Erhöhung bedeutet dabei den Temperatur-Anstieg, bezogen auf eine stets gleiche Zahl übergehender Tröpfchen (20–50 Tröpfchen pro Grad). Bei 110–115° wird die Zersetzung bedeutend und der Versuch abgebrochen. In 3 Versuchen wurden folgende Fraktionen gewonnen:

| Temp. | Lauf | Hauptprodukt | Vers. I | Vers. II | Vers. III |
|---------|--------------|------------------|-----------|-----------|-----------|
| bis 65° | Vorlauf | Crotonaldehyd | etwa 30 g | etwa 30 g | etwa 30 g |
| 65–73° | 1. Lauf | Hexadienal | 28 g | 25 g | 30 g |
| 73–97° | Zwischenlauf | versch. Aldehyde | etwa 30 g | etwa 30 g | etwa 30 g |
| 97–115° | 2. Lauf | Octatrienal | 12 g | 15 g | 20 g |

Im Kolben hinterbleiben etwa 100 g dunkelbraunes Harz, entsprechend etwa 1/3 der angewandten Aldehyde. 1/3 der Aldehyde (vorwiegend Acetaldehyd) geht beim Abdampfen des Äthers verloren.

¹⁶⁾ Der Alexander-Wacker-Gesellschaft danken wir für die freundliche Überlassung.

Der 1. Lauf (Sdp.₁₂ = 65–73°)

stellt ein schwach gelbstichiges Öl von nicht unangenehmem, kaum stechendem Geruch dar. Es ist unter Kohlendioxyd im Eisschrank viele Wochen gut haltbar. Bei Zimmertemperatur an der Luft färbt es sich, namentlich im Licht, bald dunkelbraun. Es ist leichter als Wasser und darin fast unlöslich. Der Brechungsindex betrug bei zwei Präparaten verschiedener Darstellung $n_D^{20.5} = 1.521$ und $n_D^{25} = 1.524$. Fehlingsche Lösung wird in der Kälte langsam, rasch in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte schnell reduziert. Mit fuchsinschwefeliger Säure tritt allmählich Violettfärbung ein, langsamer und weniger stark als beim Crotonaldehyd. Grünfärbung mit Schiffschem Reagens deutet auf Beimengung höhersiedender Aldehyde. Mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin konnten keine krystallisierenden Kondensationsprodukte erhalten werden. Zur Charakterisierung des Sorbinaldehyds ist dagegen Hydrazin sehr gut geeignet.

Hexadienal-azin (VII).

Roher Sorbinaldehyd (es genügen wenige Tropfen) wird mit dem gleichen Volumen 96-proz. Alkohol verdünnt und Hydrazin-hydrat unter Kühlung in kleinen Tropfen zugegeben. Das Azin fällt sehr rasch aus und wird aus Alkohol umkrystallisiert. Es stellt schwefelgelbe, bis 1 cm lange Nadeln dar. Vielfach sind an einer langen Nadel mehrere kleine spitzwinklig, untereinander parallel, angewachsen. Schmp. 173.2–173.5° (korr., Berl-Block unter teilweiser Zers.). In konz. Schwefelsäure und in wasser-freier Ameisensäure löst sich das Azin mit citronengelber, in Arsentrichlorid mit stark chromgelber Farbe, grünlich tingierend. An der Luft nimmt die Substanz an Gewicht zu. Bei den folgenden Elementar-Analysen macht sich die beginnende Autoxydation schon etwas bemerkbar.

4.236 mg Stbst. (12 Stdn. im evakuierten Exsiccator gestanden): 11.835 mg CO₂, 3.18 mg H₂O. — 4.435 mg Stbst. (48 Stdn. im luft-gefüllten Exsiccator aufbewahrt): 12.360 mg CO₂, 3.315 mg H₂O. — 3.660 mg Stbst.: 0.475 ccm N (22°, 748 mm).

C₁₂H₁₆N₂ (188.13). Ber. C 76.56, H 8.57, N 14.87.
Gef. „ 76.23, 76.01, „ 8.40, 8.37, „ 14.78.

Mit Semicarbazid wurde aus dem rohen Sorbinaldehyd ein Kondensationsprodukt erhalten, das aus verd. Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 206° (korr.) krystallisiert.

2.955 mg Stbst.: 0.715 ccm N (25°, 751 mm). — 3.322 mg Stbst.: 0.806 ccm N (25°, 752 mm).

C₇H₁₁ON₃ (154.1). Ber. N 27.27. Gef. N 27.38, 27.49.

Octatrien-(2.4.6)-säure-(I) (III).

36 g Sorbinaldehyd (Sdp.₁₂ = 65–73°), 36 g Malonsäure und 36 g Pyridin werden mit kleiner Flamme unter Rückfluß so erhitzt, daß die Kohlensäure-Entwicklung möglichst regelmäßig stattfindet und nach etwa 2 Stdn. beendet ist. Durch kurzes Erhitzen zum Sieden wird die Reaktion beendet. Läßt man nun erkalten und über Nacht stehen, so scheidet sich ein Teil der Säure aus der gelbroten Pyridin-Lösung in großen Spießen aus. Die Hauptmenge gewinnt man durch Ansäuern (Kongo-Papier) unter Kühlung. Die krystallinische gelbe Fällung wird mit Wasser und etwas eiskaltem Äther gewaschen, wobei sie fast farblos wird. Nach dem Umkrystallisieren aus

verd. Alkohol oder verd. Essigsäure liegen 18 g Octatriensäure vor, die anscheinend noch etwas Sorbinsäure enthält. Zur Reinigung wird aus 50 Teilen Äther umkrystallisiert, wobei der konstante Schmp. von 189—189.5° (korr., Berl-Block, unter teilweiser Zers.) erzielt wird.

4.028 mg Sbst.: 10.30 mg CO₂, 2.63 mg H₂O. — 4.110 mg Sbst.: 10.51 mg CO₂, 2.73 mg H₂O. — 6.677 mg Sbst. verbr. 4.75 ccm n/100-NaOH. — 6.580 mg Sbst. verbr. 4.67 ccm n/100-NaOH.

C₈H₁₀O₂ (138.1). Ber. C 69.52, H 7.29, Äqu.-Gew. 138.1.
Gef. „ 69.74, 69.74, „ 7.31, 7.43, „ 140, 140.

Die Octatriensäure ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, in Eisessig und Aceton, mäßig löslich in Äther, kaum löslich in Benzol, Petroläther und in Wasser. Aus verd. Alkohol krystallisiert sie in langen Nadeln, ähnlich der Sorbinsäure. In dicker Schicht erscheinen die Krystalle ganz schwach citronengelb gefärbt.

Das Natriumsalz ist in Wasser leicht löslich und krystallisiert daraus beim Eindunsten in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen. Zur Analyse wurde die wäßrige Lösung mit Aceton gefällt.

0.1757 g Sbst. (an der Luft, dann ohne weitere Gewichtsabnahme über CaCl₂ getrocknet): 0.0785 g Na₂SO₄.

C₈H₉O₂Na (160.1). Ber. Na 14.37. Gef. Na 14.50.

Bei mehrtägigem Liegen an der Luft findet Autoxydation und Zersetzung unter Braunfärbung statt. Auch die wäßrige Lösung bräunt sich allmählich, in der Hitze recht rasch.

Aus der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes fallen Calcium- und Bariumchlorid weiße voluminöse, gallertige Niederschläge. Auch das grüne Kupfersalz wurde nur in gallertigem Zustand erhalten. Dichter und leichter filtrierbar sind das weiße Blei- und Mercurisalz, sowie das Silbersalz, dessen anfangs weiße Fällung schon bei gelindem Erwärmen sofort schokoladebraun wird.

Mit Thionylchlorid läßt sich recht leicht das Octatriensäure-chlorid CH₃.CH:CH.CH:CH.CH:CH.COCl gewinnen, das zur Darstellung des Methylesters und des Amids verwendet wurde.

Octatriensäure-methylester, CH₃.[CH:CH]₃.COOCH₃. Das nach dem Abdampfen des überschüssigen Thionylchlorids zurückbleibende gelbe Öl wird mit 10 Tln. Methanol kurze Zeit unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt. Das dabei ausfallende krystallisierte Rohprodukt wird zur Reinigung mit warmem Petroläther ausgezogen und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels aus verd. Methanol umkrystallisiert. Der Methylester stellt kaum gelbstichige glänzende Blättchen dar, die bei 75.2—75.6° (korr.) schmelzen.

4.246 mg Sbst.: 11.03 mg CO₂, 3.06 mg H₂O. — 4.283 mg Sbst.: 11.13 mg CO₂, 3.00 mg H₂O.

C₉H₁₂O₂ (152.1). Ber. C 71.01, H 7.93. Gef. C 70.85, 70.89, H 7.91, 7.84.

Bei längerem Stehen polymerisiert sich der Octatriensäure-methylester zu einer zähen, gelben, gummi-artigen Masse.

Octatriensäure-amid, CH₃.[CH:CH]₃.CO.NH₂. Aus dem Chlorid mit konz. wäßrigem Ammoniak. Nach wiederholter Krystallisation aus verd. Alkohol liegen feine Nadeln vor, die bei 196.7—197.7° (korr., unt. Zers.) schmelzen. Die Farbe ist derjenigen der freien Säure sehr ähnlich.

3.695 mg Sbst.: 0.330 ccm N (23°, 744 mm).

C₉H₁₁O₂N (153.1). Ber. N 10.23. Gef. N 10.08.

Katalytische Hydrierung: 1.031 g Octatriensäure wurden mit 1.5 g krystall. Soda in etwa 50 ccm Wasser gelöst und nach Zugabe von 0.050 g Platinoxid mit

Wasserstoff geschüttelt. Nach 60 Min. waren 560 ccm Wasserstoff (25°, 748 mm) aufgenommen (Endwert). Nach Abzug von 13 ccm für den Katalysator (Kontrollversuch) verbleiben 489 ccm H₂ (0°, 760 mm) für die angewandte Säure, während sich 502 ccm unter Annahme von 3 Doppelbindungen berechnen. Die Octatriensäure hat somit 2.92 Mole H₂ aufgenommen. Zu Beginn und am Ende der Hydrierung schäumte die Lösung beträchtlich weniger als in der Mitte.

Caprylsäure: Die hydrierte Lösung wurde angesäuert, mit 50 ccm Äther versetzt und vom Platin abgesaugt. Die ätherische Schicht hinterließ beim Verdampfen im Vakuum eine ölige Fettsäure von charakteristischem Geruch. Das Amid dieser Säure schmolz nach viermaliger Krystallisation aus Wasser und verd. Alkohol bei 100–101.5° (korr.). Zum Vergleich stellten wir aus Caprylsäure von E. Merck in genau gleicher Weise das Amid dar. Dieses schmolz trotz wiederholter Krystallisation schon bei 94–96°. Der Misch.-Schmp. lag bei 97–99°¹⁷⁾.

Der Zwischenlauf (Sdp.₁₂ = 73–97°)

färbt sich mit fuchsinschweflicher Säure über Gelb allmählich blaugrün. Er stellt ein Gemisch verschiedener Aldehyde dar, unter denen noch eine nennenswerte Menge Sorbinaldehyd enthalten ist. Aus 190 g Zwischenlauf erhielten wir durch nochmalige Fraktionierung mit Widmer-Spirale 46 g rohes Hexatrienal (Sdp.₁₂ = 65–73°), das mit Malonsäure und Pyridin in der beschriebenen Art noch 15 g Octatriensäure gab. Überdies wurden daraus noch 20 g rohes Octatrienal (Sdp.₁₂ = 97–105°) gewonnen.

Der 2. Lauf (Sdp.₁₂ = 97–115°)

stellt ein gelbes Öl von sofort stechendem Geruch dar¹⁸⁾. Schon während der Destillation färbt sich das Öl orange und wird beim Stehen an der Luft in kurzer Zeit tiefbraun. Im Eisschrank bei –10° ist es jedoch unter Kohlendioxyd recht haltbar, namentlich bei Zusatz von etwas Hydrochinon. Fehlingsche Lösung wird schon in der Kälte langsam, ammoniakalische Silberlösung sehr rasch reduziert. Mit Schiffschem Reagens tritt zunächst eine gelbe, dann eine blaugrüne Färbung auf. Bei –10° scheiden sich über Nacht 5–10% lange, gelbliche Nadeln aus, die aus Petroläther umkrystallisiert werden können und dann bei 52–53° schmelzen. Die Substanz ist in Wasser unlöslich, in den meisten organischen Lösungsmitteln aber sehr leicht löslich. Sie besitzt einen stechenden Geruch, kann im Vakuum unzersetzt destilliert werden, polymerisiert sich aber bei Zimmertemperatur zu einer chromgelben amorphen Masse, die bei 100° sintert und sich bei etwa 110° zersetzt. Das Polymere löst sich in Pyridin langsam mit brauner Farbe, in Äther, Alkohol, Aceton, Benzol, Schwefelkohlenstoff usw. ist es unlöslich.

Octatrienal-azin (VIII).

Aus dem 2. Lauf mit Hydrazin-hydrat wie beim Hexadienal-azin angegeben. Zum Umkrystallisieren sind Butylalkohol und Amylalkohol geeignet, aus denen orange-farbige Kryställchen erhalten werden, die sich bei

¹⁷⁾ Reines Caprylsäure-amid schmilzt nach A. W. Hofmann, B. 17, 1408 [1884], bei 105–106°, nach Felletár, Jahresber. Chem. 1868, 624, bei 110°.

¹⁸⁾ Der anfangs obstähnliche Geruch des Crotonaldehyds wird hier nicht wahrgenommen. Den stechenden Geruch halten wir ebenso wie die Grünfärbung mit Schiffschem Reagens nicht für eine Eigenschaft des Octatrienals, sondern von Begleitstoffen.

220—225° (korr.) unter starker Braunfärbung zersetzen (nach Einbringen in das auf 200° vorgeheizte Bad). Die Substanz unterliegt der Autoxydation noch leichter als das Azin des Hexadienals und färbt sich dabei braun.

4.243, 4.414 mg Sbst.: 12.42, 12.885 mg CO₂, 3.05, 3.20 mg H₂O. — 5.308 mg Sbst.: 0.537 ccm N (23°, 757 mm). — 5.011 mg Sbst.: 0.520 ccm N (24°, 757 mm).

C₁₈H₂₀N₂ (240.2). Ber. C 79.92, H 8.38, N 11.66.
Gef. „ 79.83, 79.62, „ 8.05, 8.11, „ 11.63, 11.88.

In konz. Schwefelsäure löst sich das Octatrienal-azin mit tief bläulich-rotter Farbe, stark violett tingierend, in Arsen-trichlorid blutrot, in wasser-freier Ameisensäure orange.

Noch besser geeignet zur Charakterisierung des dreifach ungesättigten Aldehyds ist das

Octatrienal-hydrazon, CH₃.CH:CH.CH:CH.CH:CH.CH:N.NH₂.

Zu seiner Darstellung wird ein Teil des 2. Laufs (es genügen wiederum wenige Tropfen) in 10—15 Teilen Alkohol gelöst und rasch mit der gleichen Menge Hydrazin-hydrat versetzt. Nach 1 Stde. haben sich citronengelbe, glänzende, feine Nadeln abgeschieden, die aus Alkohol umkrystallisiert werden. Das Hydrazon sintert bei 153—154° (korr.) plötzlich zu einer dunklen Masse, die bei 180° völlig verharzt (nach Einbringen des Röhrchens bei 140°, Geschw. des Erwärmsens: 3° pro Minute).

5.631 mg Sbst.: 1.025 ccm N (22°, 747 mm). — 3.043 mg Sbst.: 0.552 ccm N (22°, 750 mm).

C₈H₁₂N₂ (136.1). Ber. N 20.58. Gef. N 20.70, 20.78.

In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit citronengelber Farbe, mäßig tingierend.

Mit Semicarbazid liefert das rohe Octatrienal ein Produkt, das aus Alkohol in schwefelgelben, seidenglänzenden Blättchen krystallisiert. Es zersetzt sich nach vorangegangener Bräunung unscharf gegen 250° und löst sich in konz. Schwefelsäure mit citronengelber Farbe. Beim Aufbewahren färbt sich die Substanz, in der den Analysen nach noch ein Gemisch vorliegt, allmählich braun.

Mit Hydroxylamin gibt der 2. Lauf ein hellgelbes Oxim vom Schmp. 186—187° (korr., unt. Zers.), dessen Stickstoff-Gehalt mit dem für Octatrienal-oxim berechneten übereinstimmt.

5.147 mg Sbst.: 0.462 ccm N (24°, 757 mm). — 4.888 mg Sbst.: 0.430 ccm N (24°, 757 mm).

C₈H₁₁ON (137.1). Ber. N 10.22. Gef. N 10.32, 10.09.

In konz. Schwefelsäure löst sich dieses Oxim mit gelber Farbe.

Decatetraen-(2.4.6.8)-säure-(I) (IV).

12 g rohes Octatrienal werden mit gleichen Gewichtsteilen Malonsäure und Pyridin am Wasserbad 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dabei entwickelt sich regelmäßig und reichlich Kohlendioxyd. Aus der dunkelroten Pyridin-Lösung krystallisiert beim Erkalten die Hauptmenge der Säure aus. Ohne davon abzutrennen, wird unter Kühlung angesäuert (Kongopapier) und der käsig, gelborange gefärbte Niederschlag auf Ton abgepreßt. Die Reste des roten Öls lassen sich durch Behandeln mit Äther entfernen. Es hinterbleibt dann eine gelbe, krümelige Masse, die aus etwa 50 ccm Eis-

essig umkrystallisiert wird. Die Ausbeute beträgt 2.0—2.5 g. Zur Analyse wurde noch mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert und bei 100° getrocknet.

4.192, 4.500 mg Sbst.: 11.275, 12.115 mg CO₂, 2.73, 2.945 mg H₂O.

C₁₀H₁₂O₂ (164.1). Ber. C 73.13, H 7.37. Gef. C 73.36, 73.41, H 7.29, 7.32.

8.212 mg Sbst. verbr. 5.20 ccm n/100-NaOH. — 7.789 mg Sbst. verbr. 4.86 ccm n/100-NaOH. — 0.351 mg Sbst. in 4.648 mg Campher: Δ = 18.8°. — 0.317 mg Sbst. in 4.888 mg Campher: Δ = 15.6°.

C₁₀H₁₂O₂. Ber. Mol.-Gew. 164. Äqu.-Gew. 164.

Gef. „ 160, 166, „ 158, 160.

Die Decatetraensäure krystallisiert aus Eisessig bei hoher Temperatur (konz. Lösung) in Nadeln, bei tieferer Temperatur (verd. Lösung) in Blättchen. Beide Formen besitzen starken Oberflächenglanz und brauntichig gelbe Farbe. In konz. Schwefelsäure löst sich die Säure bräunlich-orange mit geringem Tinktionsvermögen. Der Schmp. liegt unt. Zers. bei 210—211° (korr. nach der Vorschrift von Berl). Bei langsamerem Erwärmen und Einsetzen des Röhrchens bei tiefer Temperatur lassen sich Schmelzpunkte bis gegen 220° beobachten. Beginnt man bei Zimmertemperatur zu erhitzen, so schmilzt die Säure überhaupt nicht, sondern beginnt bei etwa 200° zu verkohlen.

Aus Alkohol läßt sich die Decatetraensäure wie aus Eisessig gut umkrystallisieren. In Äther ist sie viel schwerer löslich als die Octatriensäure. In Wasser und in Petroläther ist sie praktisch unlöslich.

Das Natriumsalz krystallisiert beim Erkalten der wäßrigen Lösung in fast farblosen Blättchen, die kein Krystallwasser festhalten.

0.1313 g Sbst.: 0.0496 g Na₂SO₄. — C₁₀H₁₁O₂Na (186.1). Ber. Na 12.36. Gef. Na 12.24.

Beim Aufbewahren färbt sich das Natriumsalz langsam braun, auch in wäßriger Lösung.

Die weißen Fällungen mit Calcium- und Barium-Ion sind schwer löslich und dichter als bei der Octatriensäure, aber wenig charakteristisch.

Das Chlorid läßt sich durch Umsetzen der Suspension der Säure in 10 Tln. Benzol mit Thionylchlorid am Wasserbad unschwer gewinnen. Aus dem Chlorid entsteht mit Methanol der

Decatetraensäure-methylester, CH₂·[CH:CH]₄·COOCH₃, der dem Rohprodukt mit viel Petroläther entzogen und aus Methanol umkrystallisiert wird. Er stellt glänzende Blättchen vom Schmp. 135—136° (korr.) dar und stimmt in der Farbe mit der freien Säure sehr nahe überein.

4.108, 4.247 mg Sbst.: 11.190, 11.56 mg CO₂, 2.885, 2.985 mg H₂O.

C₁₁H₁₄O₂ (178.1). Ber. C 74.12, H 7.91. Gef. C 74.29, 74.23, H 7.86, 7.84.

Das Decatetraensäure-amid wurde wie sein niederes Vinylen-Homologes gewonnen. Es krystallisiert aus verd. Alkohol in feinen Nadeln von der Farbe der freien Säure. Beim Erhitzen gegen 200° findet unter Braunfärbung Zersetzung statt.

4.855 mg Sbst.: 0.356 ccm N (23°, 751 mm). — 4.007 mg Sbst.: 0.293 ccm N (23°, 751 mm).

C₁₀H₁₃ON (163.1). Ber. N 8.58. Gef. N 8.36, 8.33.

Katalytische Hydrierung: 0.527 g Säure wurden in 100 ccm Wasser mit etwas mehr als der ber. Menge n/1-Natronlauge gelöst und mit 0.048 g Platinoxid hydriert. Nach 2 Stdn. stand die Wasserstoff-Aufnahme bei 275 ccm still (korr. für PtO₂, 0°, 760 mm). Berechnet waren 288 ccm. Der H₂-Verbrauch entspricht 3.82 Doppelbindungen pro Mol. C₁₀H₁₂O₂.

0.379 g Natriumsalz verbrauchten bei der Hydrierung mit 0.041 g Platinoxid in 100 ccm Wasser in 1 1/2 Stdn. 223 ccm H₂ (korr. für PtO₂, 0°, 760 mm), statt ber. 236 ccm. Dies entspricht 3.79 Doppelbindungen pro Mol. C₁₀H₁₁O₂Na.

Caprinsäure: Die Aufarbeitung der hydrierten Lösungen erfolgte wie bei der Octatriensäure angegeben. Beim Abdampfen des Äthers hinterblieb eine feste Fettsäure, die sich beim Anwärmen mit der Hand verflüssigte. Über das Chlorid wurde ein Amid vom Schmp. 94–94.5° erhalten. Zum Vergleich stellten wir aus Caprinsäure von de Haën in gleicher Weise das Amid dar. Dieses schmolz bei 93.5–94.5° und ergab mit dem aus der Decatetraensäure gewonnenen keine Depression¹⁹⁾. Ein Gemisch mit Caprylsäureamid (Schmp. 94–96°) schmolz schon bei 86–87°.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft danken wir für die Überlassung von Apparaten.

332. C. Trogus und I. Sakurada: Über die Auflösung der Cellulose in Kupfer-äthylendiamin-Lösung.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung Hess.]

(Eingegangen am 9. August 1930.)

Auf Grund der chemischen Analogie zwischen Kupfer-tetrammin-hydroxyd und Kupfer-äthylendiamin-hydroxyd ist zu erwarten, daß die Auflösung von Cellulose in wäßrigen Lösungen dieser Basen durch dasselbe Reaktionsschema wiedergegeben werden kann. Da nach den Untersuchungen von Hess und Mitarbeitern die Auflösung von Cellulose in Kupferammin-Lösung auf die Bildung eines anionischen Kupfer-Cellulose-Komplexes zurückzuführen ist, in dem Kupfer und Cellulose im Verhältnis $1 \text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 : 1 \text{ Cu}$ miteinander verbunden sind, liegt es nahe, auch für die Kupfer-äthylendiamin-Base dieses Verbindungsverhältnis anzunehmen und die Reaktion von diesem Gesichtspunkt aus zu prüfen. Gelegentlich einer durch eine von H. Dohse¹⁾ veranlaßten Untersuchung der Reaktionsverhältnisse hatte sich bereits herausgestellt²⁾, daß in diesem Fall die Bildung eines Anions $[\text{Cu C}_6]$ nicht vorbehaltlos angenommen werden kann.

Dabei wurden in gleiche Volumina von Lösungen mit steigendem Gehalt an Kupfer-äthylendiamin-hydroxyd bei Gegenwart von überschüssigem Kupferhydroxyd als Bodenkörper jeweils gleiche Mengen Cellulose eingebracht. Bei ausreichend langer Reaktionsdauer wurde dann nach Lösung der Cellulose die Zunahme der Kupfer-Konzentration in den einzelnen Lösungen ermittelt. In Fig. 1 entspricht die Abzisse den Kupfer-Konzentrationen der an Kupfer gesättigten Kupfer-äthylendiamin-Lösungen (Ausgangs-Konzentration), die Ordinate der Kupfer-Aufnahme bei überschüssigem Kupferhydroxyd als Bodenkörper nach Auflösung von 10 mg Mol $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5/100 \text{ ccm}$ Lösung. Als Cellulosematerial wurde Zellstoff in Form von α -Fibre und Kupfer-Seide verwendet; beide Präparate führten zu praktisch übereinstimmenden Ergebnissen. Unterhalb einer Konzentration

¹⁹⁾ Nach A. W. v. Hofmann, B. 15, 984 [1882], schmilzt reines Caprinamid bei 98°, nach Ehestädt, Dissertation [Freiburg i. Br.; 1886], bei 108°.

¹⁾ Ztschr. physikal. Chem., Abt. A, 1930, im Druck.

²⁾ K. Hess, Ztschr. physikal. Chem., Abt. A, 1930, im Druck.