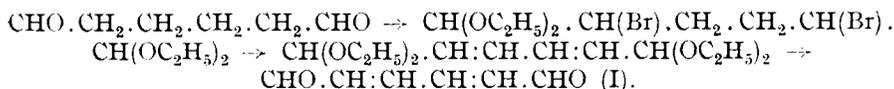


**135. F. G. Fischer und K. Löwenberg: Mucondialdehyd.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 31. März 1933.)

Zur Untersuchung der Reaktionen eines ungesättigten Dialdehyds haben wir, vom Adipindialdehyd ausgehend, auf dem folgenden Wege den Mucondialdehyd (I) (Hexadiendial) dargestellt:



Adipindialdehyd ist durch katalytische Hydrierung von Cyclohexen-ozonid leicht zugänglich geworden<sup>1)</sup>. Er wird aus dem löslichen Ozonid, das durch Ozonisation genügend verdünnter Cyclohexen-Lösungen in Essigester entsteht, mit 60—70% Ausbeute gewonnen. Seine Bromierung und Acetalisierung, die Bromwasserstoff-Abspaltung und die Hydrolyse des zweifach ungesättigten Acetals sind so ausgearbeitet worden, daß 40% des eingesetzten Adipindialdehyds als Mucondialdehyd erhalten werden können.

Mucondialdehyd kristallisiert, je nach dem Lösungsmittel, in grünlich-gelben Blättchen oder Nadeln aus, die bei 121° unzersetzt schmelzen. Es ist bemerkenswert, daß seine Farbe fast genau der des monomolekularen Glyoxals gleicht. Durch die Einfügung der zwei konjugierten Doppelbindungen zwischen die Carbonylgruppen ist sie nicht wesentlich vertieft worden. Die Farbe von *p*-Benzochinon ist bedeutend tiefer und intensiver.

Auffallend ist weiterhin die Beständigkeit des festen oder gelösten, reinen Mucondialdehyds in Vergleich mit den im monomolekularen Zustande unbeständigen, niedereren Dialdehyden Glyoxal und Maleindialdehyd. Monomolekulares Glyoxal polymerisiert sich bekanntlich auch in starker Kältemischung in wenigen Stunden zum Para-glyoxal, augenblicklich bei Zutritt von Spuren Wasser<sup>2)</sup>, und auch beim Maleindialdehyd<sup>3)</sup> tritt schon bei 0° langsam Polymerisation ein, äußerst schnell bei Zimmer-Temperatur. Mucondialdehyd verändert sich dagegen auch beim kurzen Erhitzen über seinen Schmelzpunkt nur wenig, beim Aufbewahren in festem Zustande oder in Lösung, auch unter Belichtung, gar nicht.

Er ist mit Wasserdämpfen flüchtig und im Vak. unzersetzt sublimierbar. Eine Autoxydation wurde weder beim festen, noch beim gelösten Mucondialdehyd beobachtet. Diese Reaktions-Trägheit gegen molekularen Sauerstoff ist übrigens auch dem Glyoxal und dem Maleindialdehyd gemeinsam. Verdünnte Mineralsäuren zersetzen wäßrige Lösungen des Aldehyds unter Gelb- und Braunfärbung bei Raum-Temperatur nur im Laufe vieler Stunden. Organische Säuren sind unter diesen Bedingungen ohne Wirkung. Äußerst empfindlich ist hingegen Mucondialdehyd gegen Alkalien. Die geringsten Spuren genügen, um in kürzester Zeit seine Lösungen unter Dunkelbraunfärbung zu zersetzen. Die Anwesenheit des Aldehyds kann noch in sehr geringen Konzentrationen mit dieser Farbreaktion erkannt werden. Durch Säuren werden aus den zersetzten Lösungen braune Flocken ausgefällt,

<sup>1)</sup> F. G. Fischer, H. Düll u. L. Ertel, B. **65**, 1467 [1932].

<sup>2)</sup> C. Harries u. P. Temme, B. **40**, 165 [1907].

<sup>3)</sup> A. Wohl u. B. Mylo, B. **45**, 1746 [1912].

den aus *p*-Benzochinon mit Alkalien entstehenden sauren „Huminsubstanzen“ durchaus ähnlich. Eine einfache, intramolekulare Disproportionierung im Sinne der Glykolsäure-Bildung aus Glyoxal, scheint auch nicht in geringem Grade einzutreten.

Eigentümlicherweise lassen sich einige Reaktionen nicht durchführen, die auch von mehrfach ungesättigten Monoaldehyden gut eingegangen werden. So waren die Versuche zur Umsetzung des Mucondialdehyds mit Brom-essigester und Zink nach Reformatzky und mit Malonsäure nach Doebner ohne Erfolg. Die Reduktion des Mucondialdehyds in wäßriger Lösung mit Aluminium-Amalgam oder mit Zinkstaub und Essigsäure hat bisher nur dunkle Polymerisationsprodukte geliefert. Auch die Oxydation zur Dicarbonsäure ist nicht gelungen; selbst die Behandlung mit völlig alkali-freiem Silbercarbonat, die von A. Wohl und B. Mylo<sup>3)</sup> zur Oxydation von Maleindialdehyd mit Erfolg benützt wurde, führt nur zu wasser-unlöslichen, braunen Verharzungsprodukten.

Es ist daher noch unentschieden, ob der dargestellte Aldehyd konfiguratv zu einer der beiden bekannten isomeren Muconsäuren vom Schmp. 298<sup>04)</sup>, bzw. 187<sup>05)</sup> gehört und zu welcher, oder aber zur dritten theoretisch möglichen Säure. Seine Darstellungs-Bedingungen entsprechen denen bei der Bildung der am längsten bekannten Säure vom Schmp. 298<sup>0</sup> aus  $\alpha$ ,  $\alpha'$ - oder  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dibrom-adipinsäure. Auch seine physikalischen Eigenschaften und die Unfähigkeit zu einer Umlagerung beim Erwärmen oder Belichten deuten mehr auf die konfigurative Gehörigkeit zu dieser höherschmelzenden Säure, die auf Grund ihrer Oxydation mit alkalischem Permanganat zu Schleimsäure und Traubensäure als *trans-trans*-Form angesprochen wird<sup>6)</sup>.

Zur weiteren Kennzeichnung des Mucondialdehyds wurden das Dihydrazon (Schmp. 192<sup>0</sup>), Di-phenylhydrazon (Schmp. 229<sup>0</sup>), Di-[*p*-nitrophenyl]-hydrazon (Schmp. 264<sup>0</sup>), Di-semicarbazon (Schmp. 264<sup>0</sup>) und das Di-oxim (Zers. über 200<sup>0</sup>) dargestellt. Diese Derivate zeichnen sich durch die teilweise außerordentliche Empfindlichkeit gegen Säuren aus.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung des Adipindialdehyds.

Reines Cyclohexen wurde in Portionen von  $\frac{1}{5}$  Mol. in 200 ccm Essigester bei  $-50^0$  bis  $-70^0$  ozonisiert. Bis zu dieser Konzentration bleiben die Ozonid-Lösungen klar und dünnflüssig; ihre katalytische Hydrierung verläuft schnell und vollständig. Lösungen, die konzentrierter als 1-molar sind, werden hingegen trübe und gallertig und nehmen nur langsam Wasserstoff auf. Die Hydrierungen der Ozonid-Lösungen werden sofort nach der Ozonisation durchgeführt. Man mäßigt sie nur anfänglich durch Kühlung mit Eiswasser und läßt sie dann sich unter Selbsterwärmung beenden. Es werden in etwa 1 Stde. 75 % d. Th. Wasserstoff aufgenommen. Der Katalysator wird abgesaugt und das Lösungsmittel mit einem Fraktionier-aufsatz ab-

<sup>4)</sup> H. Rupe, A. **256**, 23 [1890].

<sup>5)</sup> E. H. Farmer, Journ. chem. Soc. London **123**, 2531 [1923]; J. Böeseken u. C. L. M. Kerkhoven, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **51**, 964 [1932].

<sup>6)</sup> R. Behrend, B. **49**, 999 [1916]; R. Behrend u. G. Heyer, A. **418**, 294 [1919]; s. auch J. Böeseken a. a. O.

destilliert. Die Ausbeuten an reinem, in der Widmer-Kolonnen bei 92–94°, 12 mm, siedenden Adipindialdehyd betragen 60–70 % d. Th. (14–16 g). Sie sinken, wenn bei 0° ozonisiert wird und wenn höher konzentrierte Lösungen oder größere Ansätze verwendet werden. Die Hydrierungs-Temperatur beeinflußt dagegen beim Cyclohexen-ozonid die aufgenommene Wasserstoff-Menge nicht wesentlich.

Reiner Adipindialdehyd wird in Eis-Kochsalz-Mischung fest und schmilzt dann bei –8° bis –7°.

Bromierung und Acetalisierung des Adipindialdehyds: Jeweils  $\frac{1}{3}$  Mol. Aldehyd (38 g) in 250 ccm Chloroform wurde mit einem geringen Überschuß reinen Broms (114 g in 150 ccm Chloroform) in gleicher Weise behandelt, wie bei der Bromierung von *iso*-Valeraldehyd beschrieben wurde<sup>7)</sup>, zuerst bei –10° bis –15°, schließlich bis zur Aufhellung der Lösung bei 0°. Nach Zugabe von 300 ccm absol. Äthanol und Stehen über Nacht wird das Reaktionsgemisch unter heftigem Schütteln langsam in eisgekühlte überschüssige Lauge gegossen. Man trennt die Chloroform-Schicht ab, äthert die wäßrige Schicht noch aus, und dampft die Lösungen im Vak. ein nach dem Trocknen mit Pottasche.

Acetal des Mucondialdehyds: Der dickflüssige Rückstand wird zur Abspaltung von Bromwasserstoff sofort mit 80 g gepulvertem Kaliumhydroxyd in einem großen Claisen-Kolben bei 130°, 12 mm,  $\frac{1}{2}$  Stde. rückfließend zum Sieden erhitzt, dann abdestilliert. Zur völligen Entfernung des Halogens wird diese Behandlung noch 2-mal mit je 10 g Kaliumhydroxyd wiederholt. Das reine Mucondialdehyd-äthylacetal siedet bei 148–151°, 11 mm. Ausbeute 50 % d. Th. (43 g). Es boten sich keine Vorteile, wenn aus dem Adipindialdehyd zuerst mit Orthoameisensäure-ester das Acetal (Sdp.<sub>12</sub> 139–141°) dargestellt und dann bromiert wurde.

0.1300 g Mucondialdehyd-acetal nahmen 23.8 ccm Wasserstoff auf (18°, 749 mm); ber. 24.8 ccm.

#### Mucondialdehyd.

Zur Hydrolyse werden 15 g Acetal mit einer Lösung von 0.1 g Weinsäure in 25 ccm Wasser geschüttelt. Nach wenigen Minuten tritt Lösung ein, dann scheidet sich plötzlich der Aldehyd in hell grünlich-gelben Blättchen schon sehr rein aus (Schmp. 120°). Nach dem Abkühlen auf 0° wird abgesaugt und mit eiskaltem Wasser nachgewaschen. Erhalten 4.2 g, aus den im Vak. eingedampften Mutterlaugen noch 0.7 g, im ganzen also 80 % d. Th. Die Hydrolyse mit Mineralsäuren liefert gelbere Produkte. Zur Umkrystallisation ist Äthanol oder Benzol geeignet. Aus Äthanol scheidet sich der Aldehyd in schuppenförmig gelagerten Tafeln, aus Benzol in Nadelbüscheln ab. Der reine Aldehyd schmilzt unzersetzt bei 121° (korr.).

3.102 mg Sbst.: 7.47 mg CO<sub>2</sub>, 1.48 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 65.43, H 5.49. Gef. C 65.67, H 5.34.

0.0718 g nahmen 34.0 ccm Wasserstoff auf (24°, 748 mm); ber. 33.3. Der hydrierte Aldehyd wurde durch das Di-*p*-nitro-phenyl-hydrazon vom Schmp. 169°<sup>8)</sup> als Adipindialdehyd identifiziert.

Mucondialdehyd ist nur schwach grünlichgelb gefärbt, nicht viel tiefer oder intensiver als monomolekulares Glyoxal. Auch seine Lösungen sind

<sup>7)</sup> B. 64, 31 [1931].

<sup>8)</sup> A. Wohl u. H. Schweitzer, B. 39, 895 [1906].

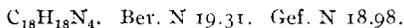
nur schwach gelb gefärbt, viel weniger intensiv als etwa Benzochinon-Lösungen gleicher Konzentration. Sehr leicht jedoch entstehen durch Zersetzungsprodukte dunkler gefärbte Präparate. Wasser nimmt bei Raum-Temperatur nur wenige Prozente des Aldehyds zu sehr schwach gelblich-grünen Lösungen auf, die beim langen Stehen, schneller beim Erwärmen, intensiver gelb, schließlich braun werden, wohl unter der Einwirkung der Alkalispuren aus dem Glas. Aus Wasser unkrystallisiert, scheidet sich daher der Mucondialdehyd bräunlich-gelb aus, beim langsamen Abkühlen in verzweigten und gekerbten, langen Blättchen. Die Lösungen in organischen Flüssigkeiten sind dagegen haltbar. In den folgenden Lösungsmitteln nimmt seine Löslichkeit etwa in der Reihenfolge ab: Aceton, Essigester, Äthanol, Methanol, Benzol, Wasser, Äther, Hexan. Eisessig und Pyridin lösen leicht, doch verändert sich in Pyridin der Aldehyd schnell unter Braunrotfärbung.

Der Aldehyd ist mit Wasserdämpfen flüchtig; er kann bei gewöhnlichem Druck unter teilweiser Zersetzung, im Vak. bei etwa 100°, ohne Verluste sublimiert werden. Es bilden sich zentimeter-lange, doppelbrechende Nadeln. Sein Geruch ist dem des Adipindialdehyds ähnlich, nur stechender, besonders in der Wärme. Auch sehr verdünnte wäßrige Lösungen färben in wenigen Minuten die Haut, Eiweißstoffe allgemein, sehr echt und intensiv schokoladenbraun.

Mucondialdehyd autoxydiert sich bei monate-langem Stehen an der Luft nicht merklich, da der Schmelzpunkt unverändert bleibt und keine Säure entsteht. Auch beim Schütteln seiner wäßrigen Lösung unter Sauerstoff findet keine Gasaufnahme statt, sogar nach Zugabe von Mangandioxyd-Hydrat. Ammoniakalische Silberlösung wird schon bei Zimmer-Temperatur unter Spiegelbildung reduziert, Permanganat-Lösung sofort entfärbt, Bronnwasser dagegen nur langsam. Die intensive Färbung mit fuchsin-schwefeliger Säure ist violettstichig, hellt sich auffallenderweise in wäßriger Lösung nach kurzer Zeit stark auf, während sie in Äthanol haltbar ist. Die Reaktion nach Angeli und Rimini ist infolge der Empfindlichkeit des Aldehyds gegen Alkali nicht durchführbar.

Das Di-hydrazon wurde durch Versetzen von warmen, wäßrigen oder alkoholischen Lösungen des Aldehyds mit Hydrazin-Hydrat in hellgrünlichen, stark metallisch glänzenden Blättchen vom Schmp. 192° erhalten. In Wasser und Alkohol ziemlich schwer, in Essigester schwer löslich. Bei der Darstellung in Wasser und beim Umkrystallisieren erhält man sehr leicht durch Autoxydation goldgelbe Präparate. Äußerst empfindlich gegen Säuren. Schon ganz verdünnte Essigsäure scheidet aus den wäßrigen Lösungen rotbraune Flocken ab.

Das Di-phenylhydrazon, aus dem Acetal mit essigsauerm Phenyl-hydrazin gefällt und aus Essigester umkrystallisiert, bildet feine, goldgelbe Nadelchen. Schmp. 228—229° (Berl-Block) unt. Zers.



Das dunkelbraunrote, in Äthanol fast völlig unlösliche Di-[*p*-nitro-phenyl]-hydrazon läßt sich aus Pyridin umkrystallisieren. Schmp. 264° (Berl-Block). Seine Lösung in Alkohol gibt mit Lauge die Blaufärbung, welche für *p*-Nitrophenyl-osazon charakteristisch ist<sup>9)</sup>; die Reaktion wird in diesem Falle durch die Verknüpfung der Carbonyle über die konjugierten Doppelbindungen ermöglicht.

<sup>9)</sup> E. Bamberger, B. 32, 1806 [1899].

Das Di-oxim, aus einer wäßrigen Aldehyd-Lösung durch eine mit Soda neutralisierte Hydroxylamin-Lösung beim Stehen in der Kälte in feinen, farblosen Krystallnadeln ausgeschieden, verkohlt, ohne zu schmelzen, bei etwa 200°. Sehr säure-empfindlich; wird beim Umkrystallisieren aus Wasser oder Alkohol unter Gelb- und Braunfärbung teilweise zersetzt.

Mit Semicarbazid-Acetat wird ein kanariengelbes Di-semicarbazon gefällt, welches in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist, auch in Nitro-benzol und Pyridin. Schmp. 264° (Berl-Block).

2.970 mg Subst. (nur mit Alkohol ausgekocht): 0.931 ccm N (20°, 751 mm).

$C_8H_{12}O_2N_6$ . Ber. N 37.49. Gef. N 36.09.

Verdünte Mineralsäuren verwandeln das gelbe Semicarbazon sofort in ein dunkelbraunes, nicht schmelzbares Pulver. Mit Semicarbazid-Chlorhydrat wird dieses Zersetzungsprodukt mit nur 23% N sofort erhalten. Es ist möglich, daß auch das gelbe Derivat seine Farbe Spuren von Zersetzungsprodukten verdankt.

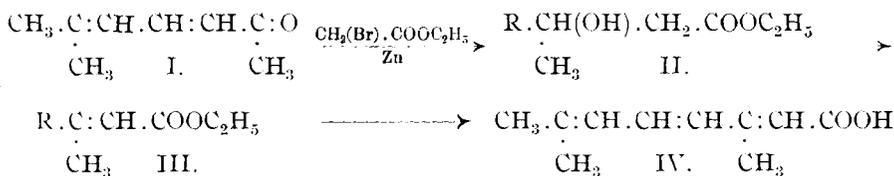
Mucondialdehyd reagiert mit Natriumbisulfit unter Entfärbung; eine krystallisierte Verbindung konnte nicht erhalten werden.

### 136. F. G. Fischer und K. Löwenberg: Über die Decarboxylierung ungesättigter $\beta$ -Oxy-säuren; die Synthese von Allo-ocimen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 3. April 1933.)

Die Umsetzung von Carbonylverbindungen mit Brom-essigester und Zink nach Reformatzky hat in letzter Zeit besonders Anwendung gefunden zur Darstellung von mehrfach ungesättigten Carbonsäuren mit konjugierten Doppelbindungen<sup>1-3</sup>). So ist z. B. die im Holzöle von Callitropsis araucarioides natürlich vorkommende Dehydro-geraniumsäure (IV), von Methyl-heptadienon (I) ausgehend, auf diesem Wege synthetisiert worden:



Dabei beobachteten wir, daß in einigen Versuchen die Verseifung des Esters glatt die Dehydro-geraniumsäure vom Schmp. 186° lieferte, in anderen aber eine ölige Säure entstand, welche beim schwachen Erwärmen Kohlendioxyd abspaltete und 2.6-Dimethyl-heptatrien-(2.4.6) (V) bildete.

Die eingehendere Untersuchung der Verhältnisse hat nun, teilweise in Abweichung der Erfahrungen anderer Autoren, folgendes gezeigt: Zerlegt man die bei der Reaktion mit Brom-essigester erhaltene zink-organische Verbindung mit Eiswasser (und nicht mit Mineralsäure), so erhält man in

<sup>1</sup>) R. Kuhn u. M. Hoffer, B. **65**, 651 [1932].

<sup>2</sup>) F. G. Fischer u. K. Löwenberg, A. **494**, 263 [1932].

<sup>3</sup>) P. Karrer, H. Salomon, R. Morf u. O. Walker, Helv. chim. Acta **15**, 878 [1932].