

39. Richard Kuhn und Christoph Grundmann: Schmelzpunkts-Regelmäßigkeiten der Polyene.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 16. Dezember 1935.)

In den Absorptions- und Fluorescenz-Spektren der rein aliphatischen Polyene treten dieselben Gesetzmäßigkeiten wie bei den ω, ω' -Diphenylpolyenen zu Tage¹⁾. Es wäre lohnend, in gleicher Weise weitere physikalische Eigenschaften, wie die Verbrennungswärmen, die magnetischen Suszeptibilitäten u. a., innerhalb der einzelnen homologen Reihen zu verfolgen. Daß dabei die Auffindung verhältnismäßig einfacher Beziehungen zu erwarten ist, zeigt neben den Spektren auch die Regelmäßigkeit der Schmelzpunkte.

Nach der Abbildung sind, ganz anders als bei den entsprechenden gesättigten Verbindungen — von denen naturgemäß nur diejenigen mit einer paaren Zahl von Kohlenstoffatomen verglichen werden dürfen, bei denen die bekannten Oscillationen nicht auftreten — die Schmelzpunkte der Polyene in erster Näherung eine lineare Funktion der Anzahl n konjugierter Doppelbindungen. In erster Näherung ist auch die Neigung der Kurven unabhängig davon, ob es sich um Aldehyde, Carbonsäuren oder deren Methylester handelt; deutlich steiler verläuft die Kurve der Alkohole. Zum Vergleich sind in der Abbildung noch die Schmelzpunkte der ω, ω' -Diphenylpolyene²⁾ aufgetragen. Die annähernd lineare Abhängigkeit der Schmelzpunkte von n hört oberhalb von 200⁰ auf. Da Dekatetraensäure und Dodekapentaensäure bereits unter Zersetzung schmelzen, ist dies nicht verwunderlich.

Abgesehen von den gesättigten Anfangsgliedern der Reihen haben wir die Schmelzpunkte an sorgfältig gereinigten Präparaten überprüft. Die Genauigkeit dürfte durchschnittlich $\pm 0.5^{\circ}$ betragen. Soweit unsere Beobachtungen mit Angaben der Literatur übereinstimmen, sind letztere in der Tabelle verzeichnet. Unbekannt war der Schmp. des Sorbinaldehyds, größere Korrekturen ergaben sich beim Sorbinsäure-methylester und bei der schon unter Zersetzung schmelzenden Dekatetraensäure. Eine Lücke bleibt auszufüllen beim Crotylalkohol, den wir nach bekannten Verfahren nicht mit Sicherheit frei vom isomeren Methyl-vinyl-carbinol (Allyl-Verschiebung) erhalten konnten.

Soweit *cis-trans*-isomere Formen bekannt sind, wurden nur die höher schmelzenden Verbindungen berücksichtigt. Die *cis*-Formen (Beispiel: Oxalsäure, Maleinsäure, *cis-cis*-Muconsäure) zeigen einen anderen Gang der Schmelzpunkte, auch die α -Furyl-polyen-aldehyde und α -Furyl-polyen-carbonsäuren (W. König) ordnen sich nicht ein.

Die nähere Betrachtung der Abbildung ergibt Abweichungen von der Linearität, welche die möglichen Ungenauigkeiten der Bestimmungen weit

¹⁾ K. W. Hausser, R. Kuhn u. Mitarbeiter, Ztschr. physikal. Chem. (B) **29**, 384 [1935].

²⁾ R. Kuhn u. A. Winterstein, Helv. chim. Acta **11**, 87 [1928], Fig. 1.

überschreiten. Eine Gesetzmäßigkeit der Abweichungen ist jedoch vorerst nicht erkennbar. Man wird zu prüfen haben, ob einzelne Verbindungen in polymorphen Modifikationen kristallisieren, und ob innerhalb einer homologen

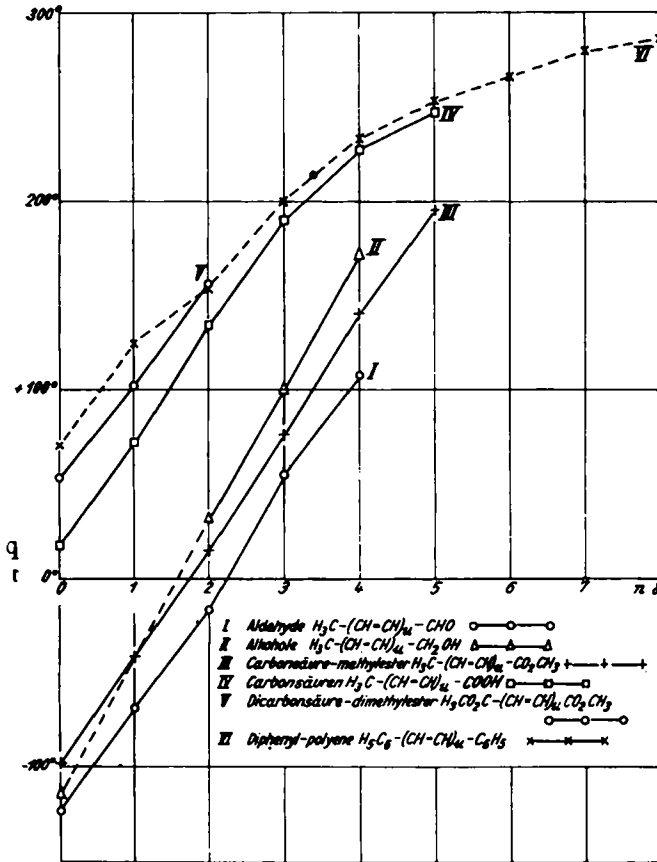


Fig. 1.

Reihe Änderungen des Krystall-Typus auftreten wie bei den Diphenylpolyenen, von denen die niedrigen ($n = 2,3,4$) monoklin und die höheren ($n = 5,6,7$) rhombisch kristallisieren³⁾.

³⁾ J. Hengstenberg u. R. Kuhn, Ztschr. Krystallogr. Mineral. **75**, 301 [1930].

Name	Formel	Schmp. korr.	Δ	Literatur
Acetaldehyd	$\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$	---123°	54°	A. Smits, H. I. de Leeuw, C. 1910 II, 1111.
Crotonaldehyd [trans]	$\text{CH}_2 \cdot (\text{CH} = \text{CH}) \cdot \text{CHO}$	---69°	52°	P. I. Vignier, Ann. Chim. Phys. [8] 28, 441 [1913].
Sorbinaldehyd	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH} = \text{CH})_2 \cdot \text{CHO}$	17°	72°	R. Kuhn, M. Hoffer, B. 64, 1977 [1931].
Okatrienal	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH} = \text{CH})_3 \cdot \text{CHO}$	55°	52.5°	T. Reichstein, Helv. chim. Acta 15, 1074 [1932]; R. Kuhn, W. Badstübner, Ch. Grundmann, B. 69, 98 [1936].
Dekatrienal	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH} = \text{CH})_4 \cdot \text{CHO}$	107.5°		
Äthylalkohol	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	---115°	2 × 73°	A. Smits, H. I. de Leeuw, C. 1910 II, 1111.
Crotylalkohol	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH} = \text{CH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	-		R. Reichstein, C. Ammann, G. Trivelli, Helv. chim. Acta 15, 261 [1932].
Hexadienol	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH} = \text{CH})_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	31°	69°	T. Reichstein, Helv. chim. Acta 15, 1074 [1932].
Okatrienol	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH} = \text{CH})_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	100°	72°	
Dekatrienol	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH} = \text{CH})_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	172°		
Essigsäure-methylester	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$	---98°	56°	J. Timmermanns, C. 1911 II, 1015.
Crotonsäure-methylester	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH} = \text{CH}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$	---42°	57°	R. Kuhn, M. Hoffer, B. 63, 2164 [1930].
Sorbinsäure-methylester	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH} = \text{CH})_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$	15°	61°	
Okatriensäure-methylester	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH} = \text{CH})_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$	76°	64°	
Dekatriensäure-methylester	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH} = \text{CH})_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$	140°	55°	R. Kuhn, W. Badstübner, Ch. Grundmann, B. 69, 98 [1936].
Do dekapentensäure-methylester	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH} = \text{CH})_5 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$	195°		
Essigsäure	$\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$	17°	55°	Fr. Rüdorff, B. 3, 391 [1870].
Crotonsäure [trans]	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH} = \text{CH}) \cdot \text{COOH}$	72°	62.5°	C. Bulk, A. 189, 64 [1866].
Sorbinsäure	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH} = \text{CH})_2 \cdot \text{COOH}$	134.5°	55.5°	A. W. Hofmann, A. 110, 134 [1859].
Okatriensäure	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH} = \text{CH})_3 \cdot \text{COOH}$	190°	36.5°	R. Kuhn, M. Hoffer, B. 63, 2164 [1930].
Dekatriensäure	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH} = \text{CH})_4 \cdot \text{COOH}$	226.5°	20.5°	R. Kuhn, W. Badstübner, Ch. Grundmann, B. 69, 98 [1936].
Dodekapentensäure	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH} = \text{CH})_5 \cdot \text{COOH}$	247°		
Oxalsäure-dimethylester	$\text{CH}_3 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$	53°	49°	A. Karvonen, C. 1919 III, 811.
Fumarsäure-dimethylester	$\text{CH}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C} \cdot (\text{CH} = \text{CH}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$	102°	54°	R. Anschütz, B. 12, 2282 [1879].
Muconsäure-dimethylester [trans-trans]	$\text{CH}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C} \cdot (\text{CH} = \text{CH})_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$	156°		H. Meyer, Monatsh. Chem. 22, 801, 1901.

Anmerkungen zur Tabelle.

4) Sorbinaldehyd wurde nach R. Kuhn u. M. Hoffer, B. **64**, 1977 [1931], dargestellt und gereinigt. Die bei 64—65°/14 mm siedende Fraktion erstarrte in Kohlensäureschnee-Aceton-Mischung und schmolz dann bei —25° unscharf. Aus der etwa zur Hälfte aufgeschmolzenen Masse wurde der flüssige Anteil mit einer gekühlten Einstand-Nutsche abgesaugt. Durch öftere Wiederholung dieses Verfahrens erhielt man schließlich eine zwischen —17.5° bis —16.5° schmelzende Fraktion. Beim Abkühlen erstarrte der so gereinigte Sorbinaldehyd in schneeweißen, langen Nadeln. Schon nach kurzer Berührung mit Luft bei 15—20° lag der Schmelzpunkt, wohl infolge Autoxydation, erheblich tiefer.

5) Crotylalkohol wurde aus reinstem Crotonaldehyd durch Reduktion nach H. Meerwein, A. **444**, 221 [1925], mit Magnesiumchloräthylat und absol. Alkohol und nach W. Ponndorf, Ztschr. angew. Chem. **39**, 138 [1926], dargestellt. Nach beiden Methoden waren die Ausbeuten unbefriedigend (10—20% d. Th.), die Hauptmenge verharzte oder ging in höhersiedende Produkte über. Der rohe Crotylalkohol wurde mit der Jantzen-Kolonne fraktioniert. Dabei ging bei langsamer Destillation (10 ccm/Stde.) ein beträchtlicher Teil bei 98—99° über, der sich als Methyl-vinyl-carbinol erwies. Wurde der gereinigte Crotylalkohol einer nochmaligen Destillation an der Jantzen-Kolonne unterworfen, so ließen sich weitere Mengen des Isomeren erhalten. Es hat den Anschein, daß unter den Destillations-Bedingungen sich durch Allyl-Verschiebung ein Gleichgewicht zwischen Crotylalkohol und Methyl-allyl-carbinol einstellt. Unsere reinsten Präparate siedeten bei 119—120°/750 mm und erstarrten bei etwa —70° amorph.

6) Crotonsäure-methylester wurde in üblicher Weise aus reiner Crotonsäure und Methanol mit Salzsäure dargestellt und mit der Jantzen-Kolonne fraktioniert. Die bei 120.2°/755 mm siedende Fraktion wurde verwendet.

7) Bei der Darstellung von Sorbinsäure-methylester nach O. Doebner, B. **34**, 2221 [1902], wurden Präparate erhalten, die sich durch fraktioniertes Ausfrieren nur auf einen Schmp. von 8° bringen ließen. Stellt man die Verbindung aus reiner Sorbinsäure (Schmp. 134.5°) und Diazo-methan, letzteres im Unterschuß, um die Anlagerung an die Doppelbindungen zu vermeiden, dar, so erhält man weiße Nadeln, die nach Umkrystallisieren aus Petroläther bei —20°, schließlich bei 15° konstant schmelzen.

8) R. Kuhn u. M. Hoffer, B. **63**, 2164 [1930], gaben für die Säure den Schmp. 210—211° an. Durch mehrfaches Auskochen mit Methanol und Umkrystallisieren aus Alkohol-Essigester konnte der Schmelzpunkt (unt. Zers.) noch um 16° erhöht werden.