

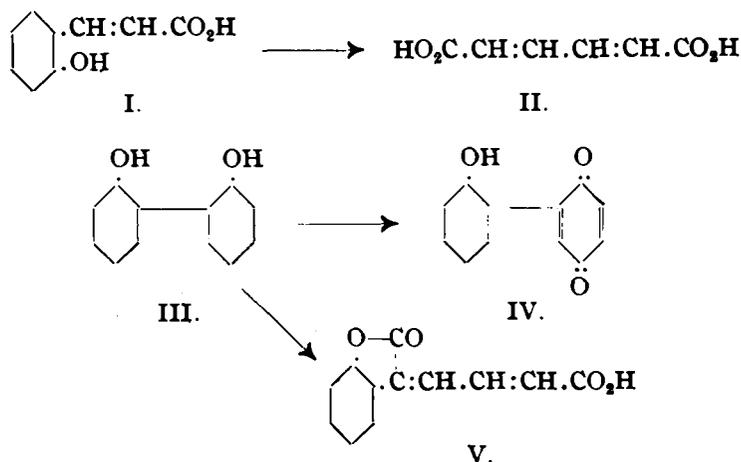
316. Christoph Grundmann: Zur Kenntnis der Oxydation von Phenolen mit Peressigsäure.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 6. Juni 1936.)

J. Böeseken¹⁾ hat gezeigt, daß die Oxydation von Phenol mit Peressigsäure vorwiegend *cis*, *cis*-Muconsäure liefert. Daneben entstehen als Produkte der Oxydation in *para*-Stellung auch *p*-Benzochinon und Maleinsäure. Ich habe versucht, diese Reaktion auf gewisse substituierte Phenole zu übertragen, um so aliphatische Polyen-polycarbonsäuren zu erhalten. Im folgenden soll über die bei der Oxydation von *o*-Cumarsäure (I) und von *o,o'*-Dioxydiphenyl (III) erhaltenen Ergebnisse kurz berichtet werden.

o-Cumarsäure lieferte unter den angewandten Bedingungen als einziges faßbares Spaltprodukt *cis*, *cis*-Muconsäure (II) in sehr geringer Menge. Die gesuchte Hexatrien-tricarbonsäure-(1.4.6) konnte nicht erhalten werden. Führt man diese Oxydation im hellen Tageslicht aus (Ostfenster ohne Sonne), so schmilzt das erhaltene Produkt um 20—30° zu tief, trotz mehrmaligen Umkrystallisierens und richtiger Analysenwerte. Der Grund hierfür liegt in einer schwer zu entfernenden Beimengung von *trans*, *trans*(gewöhnlicher)-Muconsäure, die sekundär durch Umlagerung entstanden ist. Die Oxydation im Dunkeln lieferte sofort ein Produkt vom richtigen Schmp. 184°. Dieselbe Beobachtung wurde bei der Oxydation von Phenol gemacht. *Cis*, *cis*-Muconsäure läßt sich im Licht der Quecksilberbogenlampe unter Zusatz einer Spur Jod als Katalysator leicht und vollständig in wenigen Minuten in das *trans*, *trans*-Isomere umlagern.

Die Oxydation von *o,o'*-Dioxydiphenyl (III) lieferte in ziemlich glatter Reaktion zwei Oxydationsprodukte, die sich leicht trennen lassen. Das eine, neutrale, krystallisiert in derben, dunkelroten Prismen vom Schmp. 193°. Die Analyse ergab die Zusammensetzung C₁₂H₈O₃, die chemischen Eigenschaften machen die Formel eines 2'-Oxy-2-phenyl-chinons (IV) wahrscheinlich. Es entspricht dies ganz der von J. Böeseken beobachteten Bildung von *p*-Chinon aus Phenol. Das zweite Oxydationsprodukt ist eine



¹⁾ Koninkl. Akad. Wetensch. Procecd. **84**, 1292 [1931]; C. **1932** I, 2837.

Carbonsäure. Sie krystallisiert in hellgelben, glänzenden Nadeln, die bei 194—195° schmelzen. Die Vermutung, daß hier eine Cctatetraen-tetracarbonsäure-(1.4.5.8) vorliegen könne, bestätigte sich nicht. Der Analyse entspricht die Formel $C_{12}H_8O_4$, für die Konstitution ist die Formel eines Lactons der α -(*o*-Oxy-phenyl)-muconsäure (V) in Betracht zu ziehen.

Beschreibung der Versuche.

(Experimentell mitbearbeitet von H. Trischmann.)

Zur Darstellung der Peressigsäure wurde das von W. C. Smit²⁾ angegebene Verfahren in folgender Weise abgeändert. Zu 40 g 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd wurde in einem 250 ccm Rundkolben unter guter Kühlung mit zerstoßenem Eis (nicht Eis-Kochsalz!)³⁾ und Turbinieren im Verlaufe von 4 Stdn. ein Gemisch von 180 g Acetanhydrid und 1 ccm konz. Schwefelsäure zugetropft. Die Temperatur soll sich zwischen +4° und +9° halten, steigt sie vorübergehend höher, so ist der Zufluß von Acetanhydrid zu unterbrechen. Man rührt darauf noch einige Stdn. bis zur Beendigung der Reaktion und destilliert die Peressigsäure aus einem 25° warmen Bad im Wasserstrahl-Vakuum in eine eisgekühlte Vorlage. Man erhält so 220—230 g 12—13-proz. Peressigsäure, die im Eisschrank einige Tage ohne wesentliche Abnahme des Titers haltbar ist.

40 ccm Peressigsäure und 2.8 g *o*-Cumarsäure wurden bei etwa 20° im Dunkeln stehen gelassen, wobei innerhalb von 5—8 Tgn. alles in Lösung ging. Nach 14 Tgn. hatten sich 112 mg eines weißen, körnigen Produktes abgeschieden, das bei 184° (korr.) schmolz und im Mischschmelzpunkt mit *cis*, *cis*-Muconsäure (aus Phenol dargestellt) keine Depression gab. Die in üblicher Weise auf Säuren aufgearbeitete Mutterlauge lieferte nur noch geringe Mengen harziger Produkte. Zur Umlagerung der *cis*, *cis*-Muconsäure wurden 100 mg in 10 ccm 96-proz. Alkohol warm gelöst, eine Spur Jod hinzugegeben und in 20 cm Abstand mit dem ungefilterten Licht der Quarzlampe bestrahlt. Nach wenigen Min. begann die Abscheidung der sehr viel schwerer löslichen *trans*, *trans*-Muconsäure in hübschen, derben Prismen. Die Ausbeute war nahezu quantitativ. Schmp. 292° (unkorr., unt. Zers.). Ohne Jod-Zusatz fand bei mehrstündiger Bestrahlung noch keine merkbare Bildung der *trans*-Säure statt.

Oxydation von *o*,*o*'-Dioxy-diphenyl: In 200 ccm Peressigsäure wurden 10 g *o*,*o*'-Dioxy-diphenyl gelöst und das Reaktionsgemisch 10 Tage im Dunkeln bei etwa 20° aufbewahrt. Dabei schieden sich derbe, dunkelrote Prismen und getrennt davon, deutlich erkennbar, orange gelbe, verfilzte Nadeln aus. Zur Trennung wurde das Rohprodukt in der Kälte mit gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung ausgezogen bis der Rückstand rein rot erschien. Das Chinon (IV) wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren, am besten aus 50-proz. Eisessig, gereinigt. Schmp. 193° (Berl, korr., unt. Zers.). Ausbeute 3.0 g. Es ist in Lauge und namentlich beim Erwärmen auch in Soda löslich,

²⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **49**, 691 [1930].

³⁾ Kühlt man zu stark, so kann die Reaktion nach anfänglichem Ausbleiben plötzlich mit großer Heftigkeit einsetzen und trotz Kühlung explosionsartig verlaufen.

wobei die Farbe über violett nach braunrot umschlägt. Aus den alkalischen Lösungen ist es nicht unzersetzt regenerierbar.

4.033, 3.923 mg Sbst.: 10.68, 10.335 mg CO₂, 1.50, 1.41 mg H₂O. — 8.33 mg Sbst.: 0.74 ccm CH₄.

C₁₂H₈O₃ (200). Ber. C 72.00, H 4.00, akt. H 1.0.
Gef. „ 72.22, 71.99, „ 4.16, 4.02, „ „ 0.8.

Die Carbonsäure (V) wurde aus den Bicarbonat-Extrakten mit Salzsäure ausgefällt und zur Analyse mehrfach aus verd. Alkohol umkristallisiert, wobei sie in glänzenden Nadelrosetten von schwefelgelber Farbe erhalten wurde. Ausbeute: 2.8 g. Schmp. 194—195° (Berl, korr.). Die Verbindung läßt sich im Hochvakuum (0.0005 mm Hg) bei 140—160° unzersetzt sublimieren.

3.670, 4.213 mg Sbst.: 8.96, 10.28 mg CO₂, 1.25, 1.35 mg H₂O. — 6.28, 6.304 mg Sbst.: 0.57, 0.61 ccm CH₄.

C₁₂H₈O₄ (216). Ber. C 66.67, H 3.70.
Gef. „ 66.58, 66.55, „ 3.75, 3.59, akt. H 0.88, 0.94.

Die Äquivalent-Bestimmung läßt infolge der Eigenfarbe der Säure keinen scharfen Endpunkt erkennen, infolgedessen war eine Aussage über die Leichtigkeit der Öffnung des Lactonringes nicht möglich.

317. Richard Kuhn und Christoph Grundmann: Über einen neuen Weg zum Aufbau von Polyenen; Synthese der Hexatrien-1.6- und Octatetraen-1.8-dicarbonsäure.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 22. Juni 1936.)

Während die Diphenyl-polyene H₅C₆—(CH=CH)_n—C₆H₅ bereits vor 9 Jahren bis zu n = 8 aufgebaut werden konnten¹⁾, hört die Kenntnis der entsprechenden Dicarbonsäuren HOOC—(CH=CH)_n—COOH bei der Muconsäure mit n = 2 auf. Die Synthese höherer Glieder, namentlich solcher, die noch seitenständige Methylgruppen tragen, erscheint wichtig, da Verbindungen dieser Art beim stufenweisen Abbau des Lycopins²⁾ und des β-Carotins³⁾ erhalten sowie als natürliche Polyenfarbstoffe (Bixin, Crocetin) bekannt geworden sind, und weil die ω, ω'-Dihydro-Verbindungen von Polyen-dicarbonsäuren mit n > 2, entsprechend den mit Dihydro-muconsäure ausgeführten Kondensationen¹⁾, die Synthese noch höherer Polyenfarbstoffe in den Bereich der Möglichkeit rücken.

Durch das folgende Verfahren wird die Reihe der höheren Polyen-dicarbonsäuren HOOC—(CH=CH)_n—COOH, ausgehend von den mit M. Hoffer⁴⁾ synthetisierten Polyen-carbonsäuren H₃C—(CH=CH)_{n-1}—COOH erschlossen. Die Übertragung des Verfahrens auf die mit M. Hoffer⁵⁾ erhaltenen methylierten Polyen-carbonsäuren führt

¹⁾ R. Kuhn u. A. Winterstein, *Helv. chim. Acta* **11**, 87 [1927/1928].

²⁾ R. Kuhn u. Ch. Grundmann, *B.* **65**, 1880 [1932].

³⁾ R. Kuhn u. H. Brockmann, *B.* **67**, 885 [1934].

⁴⁾ R. Kuhn u. M. Hoffer, *B.* **63**, 2164 [1930].

⁵⁾ R. Kuhn u. M. Hoffer, *B.* **65**, 651 [1932].