

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].

zu methylierten Polyen-dicarbonensäuren, bei denen die Zahl und Stellung der Methylene innerhalb weiter Grenzen variieren kann.

Die einfachste Synthese, an der wir den Mechanismus erläutern wollen, ist die der Muconsäure ($n = 2$). Die entsprechende Monocarbonensäure mit $n = 1$ ist die Crotonsäure, die man in Form ihres Esters mit Oxalester durch Natriumalkoholat⁶⁾ oder besser durch Kaliumalkoholat⁷⁾ zum Oxalo-crotonsäure-diäthylester $H_5C_2 \cdot O_2C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (I) kondensieren und mit Essigsäure-anhydrid in die *O*-Acetyl-Verbindung $H_5C_2 \cdot O_2C \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3) : CH \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (II) verwandeln kann.

Die Aufgabe, die wir zu lösen hatten, war der Austausch der Acetylgruppe gegen 1 H-Atom.

Dies gelingt, wie wir gefunden haben, mit durchwegs vorzüglichen Ausbeuten, wenn man 1) die *O*-Acetyl-Verbindung mit Aluminiumamalgam oder mit Zinkstaub in Pyridin-Eisessig oder dergl. zur 1.4-Dihydro-Verbindung $H_5C_2 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (III) reduziert und 2) die Acetyl-dihydro-Verbindung mit wäßrigem Alkali behandelt, wobei sich unter Abspaltung von Essigsäure aus 1.4-Stellung und Verseifung die gesuchte Dicarbonensäure $HOOC-(CH=CH)_2-COOH$ (IV) bildet. Man erhält so die Muconsäure in der *trans, trans*-Form in einer Ausbeute von 76% d. Th.

Geht man vom β, β' -Dimethyl-acrylsäure-ester $(H_3C)_2 : C : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (V) aus, so gelangt man in ganz entsprechender Weise über den Oxaloester $H_5C_2 \cdot O_2C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (VI), dessen *O*-Acetyl-Verbindung $H_5C_2 \cdot O_2C \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3) : CH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (VII) und das Dihydro-Derivat $H_5C_2 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (VIII) zur β -Methyl-muconsäure $HOOC \cdot CH : CH \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOH$ (IX).

Der Oxalo-sorbinsäure-ester $H_5C_2 \cdot O_2C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (X), den W. Borsche und R. Manteuffel⁷⁾ mit Kaliumäthylat aus Sorbinsäure-ester und Oxalester gut zugänglich gemacht und bereits in die *O*-Acetyl-Verbindung $H_5C_2 \cdot O_2C \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3) : CH \cdot CH : CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (XI) verwandelt haben, wird in dieser Form, wie wir fanden, durch Aluminiumamalgam — der Thieleschen Regel entsprechend — in eine 1.6-Dihydro-Verbindung $H_5C_2 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (XII) verwandelt, die bei der Verseifung mit wäßriger Kalilauge in einer Ausbeute von 83% d. Th. zur gesuchten Hexatrien-1.6-dicarbonensäure (XIII) führt.



Läßt man auf die Acetyl-dihydro-Verbindung XII nicht wäßrige Lauge, sondern absol. methylalkoholisches Kaliumhydroxyd einwirken, so erhält man durch Umesterung und Abspaltung von Essigsäure aus 1.6-Stellung unmittelbar den Hexatrien-1.6-dicarbonensäure-dimethylester $H_3C \cdot O_2C \cdot (CH : CH)_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Kaliumhydroxyd in absol. Äthylalkohol liefert den Diäthylester $H_5C_2 \cdot O_2C \cdot (CH : CH)_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$.

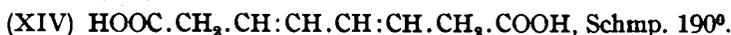
Der Erwartung gemäß ist die Hexatrien-1.6-dicarbonensäure schneeweiß und in allen indifferenten organischen Lösungsmitteln noch schwerer löslich als Muconsäure. Nur in Pyridin und ähnlichen Basen sowie in verd. Alkalien ist sie gut löslich. Die katalytische Hydrierung liefert unter Auf-

⁶⁾ A. Lapworth, Journ. chem. Soc. London **79**, 1276 [1900]; B. Prager, A. **338**, 375 [1905].

⁷⁾ W. Borsche u. R. Manteuffel, B. **65**, 868 [1932]; A. **505**, 177 [1933].

nahme von 6 H-Atomen glatt Korksäure. Die soda-alkalische Lösung entfärbt Kaliumpermanganat augenblicklich. Brom (unverdünnt) reagiert mit der äußerst schwer löslichen kristallisierten Säure nur langsam, lagert sich aber an alle 3 Doppelbindungen an unter Bildung einer α , β , γ , δ , ϵ , ζ -Hexabrom-korksäure.

Durch Natriumamalgam wird unter 1.6-Addition eine Hexadien-(2.4)-dicarbonsäure gebildet (XIV), die sich durch Natronlauge in der Hitze unter Verschiebung beider Doppelbindungen zur Hexadien-(3.5)-dicarbonsäure (XV) stabilisiert.



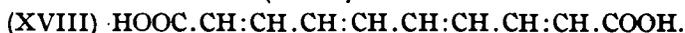
Die Konstitution der Dihydro-säuren ist durch die Analyse der Absorptions-Spektren bewiesen. Dies gilt auch für die angegebenen Formeln der Acetyl-dihydro-ester, trotzdem die im Versuchsteil angegebenen Exaltationen der Molrefraktion hoch erscheinen.

Die Konstitution der Dihydro-säure XIV ergibt sich mit aller Schärfe auch daraus, daß wir sie mit Zimtaldehyd unter Zusatz von Bleioxyd zu reinem 1.12-Diphenyl-dodecahexaen $\text{H}_5\text{C}_6 - (\text{CH} = \text{CH})_6 - \text{C}_6\text{H}_5$ (XVI) kondensieren konnten.

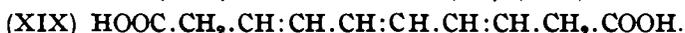
Von methylierten Hexatrien-dicarbonsäuren beschreiben wir zunächst die 4-Methyl-Verbindung (XVII), die sich vor der Stammsubstanz durch nennenswert größere Löslichkeit auszeichnet.



Die früher⁷⁾ vergeblich versuchte Kondensation von Octatrien-carbonsäure-ester⁴⁾ mit Oxalester gelingt mit Kaliumisopropylat (besser als mit Äthylat). Nimmt man den Methyl-ester der Trien-säure, so erhält man Gemische von Methyl-, Äthyl- und Isopropyl-estern, die aber in der letzten Stufe der Synthese (Verseifung) zu ein und derselben Octatetraen-1.8-dicarbonsäure (XVIII) führen.



Diese Dicarbonsäure ist bereits lebhaft chromgelb gefärbt und durchwegs noch schwerer löslich als die Trien-dicarbonsäure, so daß sie von Wasser Alkohol, Chloroform, Benzol u. a. selbst in der Siedehitze kaum nachweislich aufgenommen wird. Ihr Dimethylester ist citronengelb. Die wasserlöslichen Alkalisalze sind rein weiß. In konz. Schwefelsäure löst sich die Tetraendicarbonsäure mit rein gelber Farbe. Durch Natriumamalgam wird sie zur farblosen Octatrien-(2.4.6)-dicarbonsäure-(1.8) (XIX) reduziert.



Hrn. H. Trischmann danken wir für seine ausgezeichnete Unterstützung.

Beschreibung der Versuche.

1) Muconsäure.

23.6 g α -Acetoxy-muconsäure-diäthylester⁸⁾ (II, Sdp.₂ 150⁰) wurden in 200 ccm Äther mit 10 g Aluminiumamalgam⁹⁾ unter tropfen-

⁸⁾ W. Borsche u. R. Manteuffel, B. **65**, 868 [1932].

⁹⁾ Aktiviert nach F. L. Hahn u. E. Thieler, B. **57**, 671 [1924].

weisem Zusatz von Wasser 3 Stdn. geschüttelt. Das abgesaugte Aluminiumhydroxyd wurde gründlich mit Methanol-Äther ausgewaschen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unterwarfen wir den Rückstand der Destillation im Hochvakuum. Nach geringem Vorlauf gingen zwischen 144° und 146° (2 mm) 19.9 g α -Acetoxy- α , δ -dihydro-muconsäure-diäthylester (III) als farbloses Öl über. Bei Wiederholung der Destillation lag der Sdp. bei 132° 1.2 mm. $n_D^{22} = 1.4607$, $d_4^{22} = 1.1066$, $MR_{ber.} = 62.1$, $MR_{gef.} = 64.0$, Exalt.: + 1.9.

3.598, 3.631 mg Sbst.: 7.35, 7.45 mg CO₂, 2.22, 2.25 mg H₂O.

C₁₂H₁₈O₄ (258.1). Ber. C 55.79, H 7.03.
Gef. „, 55.71, 55.95, „, 6.90, 6.93.

Löste man 2.9 g des Acetyl-dihydro-esters III in 10 ccm Methanol und fügte 3 ccm 25-proz. methylalkohol. Kalilauge zu, so färbte sich das Gemisch unter Erwärmung augenblicklich braunrot und erstarrte nach wenigen Sek. zu einem Brei weißer, seidiger Krystallnadeln, die sich als *trans*, *trans*-Muconsäure-dimethylester erwiesen. Schmp. und Mischschmp. 156°. Ausbeute 0.98 g (52% d. Th.).

Durch Verseifung mit wäßr. Lauge in der Hitze gelangt man unmittelbar zur freien Muconsäure (IV). 1.77 g α -Acetoxy- α , δ -dihydro-muconsäure-diäthylester wurden mit 20 ccm 20-proz. wäßr. Kalilauge und 20 ccm Methylalkohol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Ansäuern mit verd. Salzsäure fielen 0.74 g (76% d. Th.) *trans*, *trans*-Muconsäure aus. Schmp. und Mischschmp. 298° (Berl, k. Th., unt. Zers. und Aufschäumen).

2) β -Methyl-muconsäure.

Zu einer aus 3.9 g Kalium und 17.5 ccm absol. Alkohol in trockenem Äther dargestellten Kaliumäthylat-Lösung wurden unter Eiskühlung 7.3 g Oxalsäure-diäthylester und dann 5.7 g β , β' -Dimethyl-acrylsäuremethylester (V) zugetropft. Nach wenigen Min. begann ein grünstichelig gelbes Kaliumsalz auszufallen, das nach 12-stdg. Stehenlassen im Eisschrank abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde. Ausbeute 10.8 g (86% d. Th.).

10.0 g Kaliumsalz des Oxalo- γ -methyl-muconsäure-methyläthyl-esters (VI) wurden mit 30 ccm Essigsäure-anhydrid 1 Stde. auf dem Dampfbade erhitzt, wobei starke Braunfärbung eintrat. Nach dem Erkalten gaben wir 100 ccm Äther zu und wuschen mehrmals mit Wasser. Die Ätherschicht hinterließ beim Verdampfen 6.6 g rohe Acetyl-Verbindung (VII) als tief braun gefärbtes Öl, das sofort mit 10 g aktiviertem Aluminiumamalgam in feuchtem Äther hydriert wurde. Nach 12 Stdn. wurde abgesaugt, wobei wir ein ganz farbloses Filtrat erhielten, da alle gefärbten Begleitstoffe am Aluminiumhydroxyd adsorbiert blieben.

Das nach dem Verdampfen zurückbleibende Öl (VIII) wurde durch 1-stdg. Erhitzen auf dem Dampfbade mit einem Gemisch von 20-proz. Kalilauge und Methanol (1:1) verseift. Wir destillierten den Alkohol ab und erhielten beim Ansäuern mit konz. Salzsäure 0.4 g *trans*, *trans*- β -Methylmuconsäure (IX). Die Mutterlaugen lieferten beim Ausäthern noch weitere 1.1 g. Ausbeute 40% d. Th. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Carboraffin lagen schneeweiße,

sternförmig angeordnete Nadelchen vom Schmp. 232³ (k. Th., Aufschäumen) vor.

4.502, 4.475 mg Sbst.: 8.91, 8.83 mg CO₂, 2.02, 2.06 mg H₂O.
 C₇H₈O₄ (156). Ber. C 53.85, H 5.17.
 Gef. „ 53.82, 53.88, „ 5.13, 5.02.

3) Hexatrien-1.6-dicarbonsäure.

19.5 g α -Acetoxy-hexatrien-dicarbonsäure-diäthylester (XI) (Schmp. 46⁰) wurden in 300 ccm Äther gelöst und mit 20 g aktiviertem Aluminiumamalgal reduziert. Nach 5 Stdn. wurde abgesaugt und die Faser-tonerde, die den Dihydro-Körper merklich adsorbiert, mit Methanol-Äther gründlich gewaschen. Die vereinigten Filtrate unterwarfen wir nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels der Destillation im Hochvakuum. Nach geringem Vorlauf gingen bei 158—160⁰ (1 mm) 12.9 g 1-Acetoxy-hexa-dien-(2.4)-dicarbonsäure-1.6-diäthylester (XII) als farb- und geruch-loses, zähes Öl über. $n_D^{20} = 1.4780$, $d_4^{20} = 1.0841$, MR_{ber.} = 70.9, MR_{gef.} = 74.2, Exalt.: + 3.3.

3.850, 3.991 mg Sbst.: 8.37, 8.66 mg CO₂, 2.48, 2.555 mg H₂O.
 C₁₄H₂₀O₈ (284.2). Ber. C 59.11, H 7.09.
 Gef. „ 59.17, 59.18, „ 7.20, 7.16.

27 g Acetoxy-hexadien-ester XII wurden in 200 ccm Methanol gelöst und 200 ccm 20-proz. Kalilauge zugegeben. Wir kochten 4 Stdn. unter Rückfluß und säuerten nach dem Erkalten mit konz. Salzsäure an, wobei die Hexatrien-1.6-dicarbonsäure (XIII) als fast weißes, sehr feines Krystallpulver ausfiel, das abzentrifugiert und mit viel Wasser gewaschen wurde. Ausbeute 13.2 g (83% d. Th.).

Mit Rücksicht auf die außerordentlich geringe Löslichkeit in allen nicht salzbildenden Lösungsmitteln reinigten wir die an sich schon reine Säure zur Analyse noch über den Dimethylester. Zu diesem Zweck wurden 0.21 g Säure mit 0.6 g Phosphorpentachlorid (2.2 Mol.) fein verrieben und auf dem Dampfbade (Calciumchlorid-Rohr) erwärmt, wobei unter lebhafter HCl-Entwicklung bald Verflüssigung eintrat. Hierauf entfernten wir das Phosphoroxychlorid im Vakuum bei 50⁰. Das Säurechlorid hinterließ in kaum gelblichen Nadeln, die, mit 20 ccm Methanol übergossen, klar in Lösung gingen. Nach wenigen Sek. begann der Dimethylester in weißen, derben Nadeln auszukrystallisieren. Ausbeute 0.223 g (91% d. Th.). Er wurde aus Methanol 2-mal umkrystallisiert, wobei er den konstanten Schmp. 172⁰ (k. Th.) erreichte.

3.677, 3.684 mg Sbst.: 8.24, 8.29 mg CO₂, 2.06, 2.11 mg H₂O. — 3.973 mg Sbst.: 9.305 mg AgJ.

C₁₀H₁₂O₄ (196.1). Ber. C 61.17, H 6.19, OCH₃ 31.63.
 Gef. „ 61.23, 61.35, „ 6.29, 6.41, „ 31.37.

3-stdg. Verseifung mit 2 n.-Natronlauge auf dem Dampfbade, wobei alles in Lösung ging, lieferte in berechneter Ausbeute die Hexatrien-1.6-dicarbonsäure als schneeweißes Krystallpulver. Aus sehr viel 50-proz. siedendem Alkohol erhält man die Substanz in haarfeinen, geschwungenen Nadeln.

4.253, 4.206 mg Sbst.: 8.87, 8.78 mg CO₂, 1.88, 1.81 mg H₂O. — 4.617, 4.850 mg Sbst.: 5.05, 5.86 ccm n_{100} -NaOH. — 2.007 mg Sbst. hydriert in 2 ccm n_{10} -NaOH + 12 mg PtO₂, nach 2 1/2 Stdn. Endwert.

C₈H₈O₄ (168). Ber. C 57.12, H 4.80, Äquiv.-Gew. 84.0, $\left[\begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right] = 3.00$.
 Gef. „ 56.88, 56.93, „ 4.95, 4.82, „ 83.7, 82.7, $\left[\begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right] = 2.94$.

In der üblichen Weise erhitzt, zeigt die Dicarbonsäure XIII bis 360° keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich unter Dunkelfärbung allmählich ab 280°. Geht man bei 250° ein und steigert man die Temperatur um 10° je Min., so schmilzt sie bei 316—318° (k. Th.) unter Aufschäumen.

Mit ätherischem Diazomethan erhielten wir aus 0.1 g Säure 0.033 g Hexatrien-1.6-dicarbonsäure-dimethylester vom Schmp. 172° (1-mal aus Methanol krystallisiert). Der Rest geht, vermutlich durch Anlagerung von Diazomethan an die Doppelbindungen, in ölige Produkte über.

Am bequemsten ist der Dimethylester erhältlich, wenn man den Acetoxy-hexadien-diäthylester (XII) mit absol. methanol. Kalilauge versetzt, wobei unter Braunfärbung und Erwärmung nach wenigen Augenblicken 58% d. Th. an Dimethylester (Schmp. 172°) auskrystallisieren. Der Rest läßt sich nach Verseifung mit wäbr. Lauge als freie Trien-dicarbonsäure gewinnen. Verwendet man absol. äthylalkohol. Kalilauge, so liefert der Acetoxy-hexadien-ester unmittelbar den Hexatrien-1.6-dicarbonsäure-diäthylester, der beim Verdünnen mit kaltem Wasser in weißen, glänzenden Blättchen ausfällt. Nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol liegt der Schmp. bei 90° (k. Th.).

4.148, 4.150 mg Sbst.: 9.75, 9.76 mg CO₂, 2.71, 2.67 mg H₂O.

C₁₂H₁₆O₄ (224.1). Ber. C 64.26, H 7.20.

Gef. „ 64.10, 64.14, „ 7.40, 7.20.

Bromierung: 0.12 g Dicarbonsäure wurden mit 5 ccm Brom übergossen und im diffusen Tageslicht in einem lose verschlossenen Kölbchen bis zum völligen Verdunsten des Broms stehen gelassen. Der gelblich weiße Rückstand wurde 2-mal aus verd. Alkohol umkrystallisiert, wobei wir zu Drusen vereinigte, schneeweiße, breite Nadeln erhielten. Die α, β, γ, δ, ε, ζ-Hexabrom-korksäure ist in Alkohol leicht, in Wasser fast gar nicht löslich. Beim Erhitzen zersetzt sie sich über 200° allmählich unter Dunkelfärbung.

4.939, 5.120 mg Sbst.: 2.740, 2.80 mg CO₂, 0.62, 0.62 mg H₂O. — 5.464 mg Sbst.: 9.395 mg AgBr.

C₆H₆O₆Br₆ (647.5). Ber. C 14.83, H 1.25, Br 74.05.

Gef. „ 15.13, 14.91, „ 1.40, 1.36, „ 73.17.

Katalytische Hydrierung: 0.114 g Hexatrien-dicarbonsäure wurden in 30 ccm n/10-Natronlauge mit 0.08 g Platinoxid und Wasserstoff geschüttelt. Nach 5 Stdn. waren 64.8 ccm H₂ (751 mm, 20°) aufgenommen, entsprechend (korr.) 2.82 Mol. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde auf 5 ccm eingeeengt, mit konz. Salzsäure angesäuert, die auskrystallisierte Korksäure abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Ausbeute 0.10 g. Schmp. 141—142°. Der Mischschmp. mit Korksäure Kahlbaum (140—141°) lag bei 141° (k. Th.).

Synthese des 1.12-Diphenyl-dodecahexaens.

1.7 g Hexadien-(2.4)-dicarbonsäure-(1.6) (XIV) wurden mit 5.3 g frisch destilliertem Zimtaldehyd (4 Mol.) und 3.1 g Acetanhydrid (3 Mol.) im Ölbad auf 150° erhitzt unter Zugabe von 2.2 g (1 Mol.) fein gepulverter Bleiglätte. Da nicht alles in Lösung ging, gaben wir noch 10 ccm Essigsäure-anhydrid zu, wobei vorübergehend eine tiefere, klare Lösung entstand, aus der schon nach 1/2 Stde. orangefarbige Blättchen auszufallen begannen. Wir kochten noch 5 Stdn., verdünnten nach dem Erkalten mit Eisessig und

saugten das Diphenyl-polyen (0.123 g = 4% d. Th.) ab. Schmp. 262°. Die Mischprobe mit einem Präparat aus Bernsteinsäure und Phenyl-pentadienal ergab keine Depression. Auch die Absorptionsbanden (445 und 420 μ in Benzol) stimmten genau überein. Die Lösung in konz. Schwefelsäure war preußisch-blau.

Amalgam-Reduktion: 0.524 g Hexatrien-1.6-dicarbonsäure (XIII) wurden in 40 ccm 0.5-n. Natronlauge gelöst und unter Kühlung mit 40 g 3-proz. Natriumamalgam reduziert. Nach wenigen Min. fiel beim Ansäuern einer Probe nichts mehr aus. Man trennte vom Quecksilber ab und schüttelte nach dem Ansäuern 4-mal mit je 25 ccm Äther aus. Beim Verdampfen hinterblieben 0.465 g Hexadien-(2.4)-dicarbonsäure-(1.6) (XIV), die nach Krystallisation aus heißem Wasser derbe Prismen vom Schmp. 190° (k. Th.) darstellten.

4.132 mg Sbst.: 8.56 mg CO₂, 2.22 mg H₂O. — 2.088 mg Sbst. hydriert in 2 ccm Eisessig mit 9.0 mg PtO₂, nach 20 Min. Endwert.

C₈H₁₀O₄ (170.1). Ber. C 56.44, H 5.93, $\left| \begin{array}{l} = 2.00. \\ \text{Gef. ,, 56.50, ,, 6.01, } \end{array} \right| = 2.23.$

Umlagerung der Dihydro-säure: 0.18 g Hexadien-(2.4)-dicarbonsäure-1.6 (XIV) wurden mit 10 ccm 20-proz. Kalilauge 30 Min. gelinde gekocht. Man säuerte nach dem Erkalten mit konz. Salzsäure eben an und krystallisierte die Hexadien-(3.5)-dicarbonsäure-(1.6) (XV) aus 10 ccm siedendem Wasser um, worin sie bedeutend schwerer löslich ist als die Hexadien-(2.4)-dicarbonsäure. Sie krystallisiert in farblosen, schön ausgebildeten, glänzenden Rhomben vom Schmp. 225—227° (k. Th.). Ausbeute 0.07 g (40% d. Th.).

3.952, 4.002 mg Sbst.: 8.155, 8.270 mg CO₂, 2.07, 2.07 mg H₂O. — 2.292 mg Sbst. hydriert in 2 ccm Eisessig mit 11.8 mg PtO₂, nach 10 Min. Endwert.

C₈H₁₀O₄ (170.1). Ber. C 56.44, H 5.93, $\left| \begin{array}{l} = 2.00. \\ \text{Gef. ,, 56.28, 56.36, ,, 5.86, 5.79, } \end{array} \right| = 2.04.$

4) 4-Methyl-hexatrien-1.6-dicarbonsäure.

7.2 g γ -Methyl-sorbinsäure-äthylester¹⁰⁾ und 7.5 g Oxalsäure-diäthylester wurden mit der aus 4 g Kalium dargestellten Alkoholatmenge kondensiert. Das aus der dunkelroten Lösung ausgeschiedene Kaliumsalz lösten wir in kaltem Wasser und zersetzten unter Kühlung mit 2-n. Schwefelsäure. Aus verd. Alkohol schied sich der Oxalo- γ -methyl-sorbinsäure-diäthylester in hellgelben Nadelchen vom Schmp. 103.5° (k. Th.) ab. Ausbeute 7.5 g.

4.032, 4.200 mg Sbst.: 9.055, 9.47 mg CO₂, 2.57, 2.66 mg H₂O.

C₁₃H₁₈O₅ (254.1). Ber. C 61.39, H 7.14.
Gef. ,, 61.25, 61.49, ,, 7.14, 7.07.

1.8 g dieses Esters wurden mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid $\frac{1}{2}$ Stde. im Wasserbade erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Anhydrids im Vakuum unterwarfen wir das hinterbleibende bräunliche Öl unmittelbar der Reduktion mit 5 g Aluminiumamalgam in 100 ccm Äther. Nach 5 Stdn. wurde abgesaugt und die Fasertonerde gründlich mit Äther-Methanol ausgezogen. Das beim Verdampfen des Äthers hinterbleibende Öl erhitzen wir mit 50 ccm 2-n. Kalilauge 3 Stdn. zum Kochen. Beim Ansäuern der erkalteten Lösung

¹⁰⁾ K. v. Auwers u. J. Heyna, A. 484, 162 [1923].

mit konz. Salzsäure fiel die 4-Methyl-hexatrien-1.6-dicarbonsäure (XVII) als fast weißes Krystallpulver aus. Ausbeute 0.77 g (60% d. Th.). Zur Reinigung wurde mit 50-proz. Essigsäure ausgekocht, das ungelöste in verd. Sodalösung aufgenommen, mit etwas Carboraffin gekocht und mit verd. Salzsäure angesäuert. Wir erhielten die Dicarbonsäure so als schneeweißes mikro-krystallines Pulver vom Schmp. 296° (k. Th., Aufschäumen). In organischen Lösungsmitteln ist die Substanz sehr schwer löslich, aber immerhin noch leichter als die nicht methylierte Trien-dicarbonsäure.

4.184, 4.206 mg Sbst.: 9.06, 9.11 mg CO₂, 2.135, 2.10 mg H₂O.
 C₉H₁₀O₄ (182.1). Ber. C 59.31, H 5.53.
 Gef. „ 59.10, 59.07, „ 5.71, 5.59.

5) Octatetraen-1.8-dicarbonsäure.

Aus 1.3 g Kalium wurde in der üblichen Weise unter Äther das Äthylat bereitet und mit 2.4 g Oxalsäure-diäthylester umgesetzt. Man ließ dann 2.5 g frisch dargestellten Octatriensäure-methylester¹¹⁾, der mit 20 ccm absol. Äther verdünnt war, langsam zutropfen, wobei die Lösung zunächst mißfarbig braun wurde. Nach wenigen Min. begann die Farbe nach Dunkelrot umzuschlagen. Man beendete die Kondensation durch 48-stdg. Aufbewahren im Eisschrank und saugte dann den tief carminroten, harzigen Niederschlag ab, wusch ihn mit viel Äther und löste in 50 ccm eiskaltem Wasser. Das beim Ansäuern mit 2-n. Schwefelsäure ausgeschiedene rote Öl wurde in 100 ccm Äther aufgenommen, die obere Schicht 2-mal mit Wasser gewaschen und mit dem gleichen Volumen Benzol verdünnt. Man saugte durch 2 Säulen von Calciumcarbonat (puriss. Merck, 15—20 cm hoch, 4.5 cm Durchmesser) und entwickelte das Chromatogramm durch Nachwaschen mit Benzol: Äther = 1:1, wobei eine hellgelbe Zone rasch ins Filtrat lief, während zahlreiche mißfarbige Ringe in der Säule hängen blieben. Das im Vakuum verdampfte Filtrat hinterließ einen orange gelben, größtenteils krystallinen Rückstand, der in 15 ccm 80-proz. Methanol heiß gelöst wurde. Beim Erkalten im Eisschrank krystallisierte der Oxalo-octatrien-carbonsäure-diäthylester (durch Umesterung aus dem erwarteten Methyl-äthyl-ester entstanden) in orangefarbigen, sternförmig angeordneten Nadeln. Ausbeute 0.16 g (3.5% d. Th.). Man krystallisierte aus 90-proz. Methanol und 2-mal aus Benzol-Benzin um und erhielt die Verbindung so in bernsteingelben, glänzenden Nadeln vom Schmp. 119—120° (k. Th.).

4.105, 4.127 mg Sbst.: 9.45, 9.98 mg CO₂, 2.58, 2.61 mg H₂O.
 C₁₄H₁₈O₆ (266.1). Ber. C 63.14, H 6.82.
 Gef. „ 62.78, 62.65, „ 7.03, 7.08.

Vermutlich war die Umesterung nicht quantitativ eingetreten, so daß die Substanz noch etwas Methyl-äthyl-ester enthielt. An der Luft begann nach einigen Tagen Autoxydation.

Besser als mit Äthylat gelang die Kondensation mit Kaliumisopropylat (Ausbeute 1.4 g Oxalo-octatrienester aus 5 g Octatriensäure-methylester). Dabei wurde aber ein nur schwer krystallisierendes Gemisch von Methyl-äthyl-isopropyl-estern erhalten. Für die Weiterverarbeitung auf Octatetraen-1.8-dicarbonsäure ist dieser Umstand nicht störend.

¹¹⁾ B. 63, 2164 [1930].

1.4 g Oxalo-octatrienester (Gemisch von Methyl-äthyl-isopropyl-ester) wurden mit 20 ccm Essigsäure-anhydrid unter reinem Stickstoff bei 100° (1 Stde.) acetyliert. Nachdem man das überschüssige Anhydrid in gutem Vakuum entfernt hatte, löste man das zurückbleibende rote Öl in 100 ccm Äther und reduzierte mit 5 g Aluminiumamalgam, bis die Farbe der Lösung hellgelb geworden war (2 Stdn.). Man wusch das $\text{Al}(\text{OH})_3$ gründlich mit Äther und Methanol aus, verdampfte im Vakuum und löste das zurückbleibende dicke, gelbe Öl in 20 ccm Methanol. Auf Zusatz von 5 ccm 25-proz. methylalkohol. Kalilauge trat Dunkelfärbung und leichte Erwärmung ein. Nach wenigen Augenblicken begann der Dimethylester der Octatetraen-1.8-dicarbonsäure in gelben Nadeln auszufallen. Man wusch auf der Nutsche mit viel Methanol, bis dieses farblos abließ und der Ester hellgelb erschien. Ausbeute 0.72 g und 0.04 g Dicarbonsäure nach Verseifung aus der Mutterlauge (75% d. Th.). Nach 2-maligem Krystallisieren aus Chloroform-Methanol lagen abgeschrägte, citronengelbe Prismen vom Schmp. 212° (k. Th.) vor.

4.254 mg Sbst.: 10.145 mg CO_2 , 2.46 mg H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (222.1). Ber. C 64.84, H 6.35.

Gef. „ 65.04, „ 6.47.

0.113 g Dimethylester wurden mit 20 ccm 5-proz. Kalilauge 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, wobei alles in Lösung ging. Die fast farblose alkalische Lösung wurde noch heiß mit konz. Salzsäure tropfenweise angesäuert, wobei die Octatetraen-1.8-dicarbonsäure (XVIII) als lebhaft chromgelbes krystallines Pulver in nahezu berechneter Ausbeute (0.092 g) ausfiel. Sie wurde der Reihe nach mit viel Wasser, Alkohol und Chloroform gewaschen, worin sie ganz unlöslich ist. Unter den für die Hexatrien-1.6-dicarbonsäure angegebenen Bedingungen schmilzt die Tetraen-dicarbonsäure bei 309° (k. Th., Aufschäumen).

4.456, 4.491 mg Sbst.: 10.07, 10.18 mg CO_2 , 2.05, 2.09 mg H_2O . — 1.560 mg Sbst. hydriert in 2 ccm n_{10} -Natriumcarbonat mit 9.10 mg PtO_2 , nach 40 Min. Endwert.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (194.1). Ber. C 61.82, H 5.19, $\left| \begin{array}{l} = 4.00. \\ = 4.08. \end{array} \right.$

Gef. „ 61.64, 61.86, „ 5.16, 5.22, $\left| \begin{array}{l} = 4.00. \\ = 4.08. \end{array} \right.$

0.10 g Octatetraen-1.8-dicarbonsäure wurden in 10 ccm 1-n. Natronlauge gelöst und unter Kühlung mit 20 g 3-proz. Natriumamalgam reduziert, bis beim Ansäuern einer Probe eine rein weiße Säure ausfiel, die in kochendem Wasser restlos löslich war. Aus der Gesamtmenge erhielten wir auf diese Weise 0.083 g (82% d. Th.) vom Schmp. 187°, der beim Umkrystallisieren aus 25 ccm kochendem Wasser auf 195° (k. Th.) stieg. Die Octatrien-2.4.6-dicarbonsäure-(1.8) (XIX) krystallisiert in rein weißen, gekreuzten breiten Nadeln.

4.521, 4.392 mg Sbst.: 10.15, 9.87 mg CO_2 , 2.55, 2.46 mg H_2O . — 1.680 mg Sbst. hydriert in 2 ccm Eisessig mit 10.2 mg PtO_2 , nach 20 Min. Endwert.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (196.1). Ber. C 61.19, H 6.17, $\left| \begin{array}{l} = 3.00. \\ = 3.14. \end{array} \right.$

Gef. „ 61.37, 61.29, „ 6.31, 6.27, $\left| \begin{array}{l} = 3.00. \\ = 3.14. \end{array} \right.$