

	A	B	C	D
Gef. % O	4.46	10.25	8.00	3.30
	4.53	10.16	8.17	3.55

Über die Analysen halogenhaltiger Substanzen wird demnächst berichtet.

Die Ermöglichung dieser Arbeit in apparativer wie in finanzieller Hinsicht verdanken wir der freundlichen Unterstützung durch Hrn. Geheimrat Prof. Dr. Hans Fischer. Es sei ihm an dieser Stelle herzlichst gedankt.

München, den 23. Dezember 1937.

74. Richard Kuhn und Christoph Grundmann: Über die Synthese von 1.6-Dimethyl-hexatrien, 1.8-Dimethyl-octatetraen und 1.12-Dimethyl-dodecahexaen.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 20. Januar 1938.)

Die aliphatischen Polyenaldehyde $H_3C.[CH:CH]_n.CHO$ sind, wie wir gefunden haben, allgemein befähigt, mit Alkylmagnesiumhalogeniden in normaler Reaktion die sekundären Alkohole $H_3C.[CH:CH]_n.CHOH.R$ zu liefern. Am Beispiel des Crotonaldehyds ($n = 1$) sind solche Synthesen bereits von J. Reif¹⁾ beschrieben worden, wobei die Ausbeuten 40—50% d. Th. betragen.

Aus Sorbinaldehyd ($n = 2$) und Äthylmagnesiumbromid erhielten wir in einer Ausbeute von 79% d. Th. das Octadien-(2.4)-o1-(6), $H_3C.[CH:CH]_2.CHOH.CH_2.CH_3$, als farbloses, schwer bewegliches Öl von kümmelähnlichem Geruch. Das daraus durch Wasserabspaltung erhaltene 1.6-Dimethyl-hexatrien, $H_3C.[CH:CH]_2.CH_3$, kristallisierte etwa zur Hälfte in weißen, fettig glänzenden Blättchen, die nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 52° schmolzen. Sie erwiesen sich als identisch mit dem von E. Urion²⁾ durch thermische Zersetzung von Dipropenylglykol erhaltenen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 52.5°.

Aus Octatrienal ($n = 3$) und Äthylmagnesiumbromid bildet sich das Decatrien-(2.4.6)-o1-(8), $H_3C.[CH:CH]_3.CHOH.CH_2.CH_3$, in einer Ausbeute von 44% d. Th. Es stellt ein gelbstichiges, schwer bewegliches Öl dar. Die Unschärfe des Siedepunktes (93—98°/0.6 mm) deutet in Anbetracht der genau stimmenden Analysenzahlen auf ein Gemisch stereoisomerer Verbindungen. An der Luft unterliegt das Decatrienol einer rasch verlaufenden Autoxydation und Polymerisation. Mit Antimontrichlorid in Chloroform gibt es keine Farbreaktion, mit konz. Schwefelsäure tritt in lebhafter Reaktion Verharzung und Verkohlung ein.

Zur Wasserabspaltung aus dem Decatrienol kann man mit einem Kryställchen Jod oder mit einem Tropfen konz. Salzsäure bzw. Phosphorsäure auf 50—60° erwärmen. Am glattesten gelingt die gewünschte Reaktion wie bei

¹⁾ B. **39**, 1603 [1906]; **41**, 2739, [1908].

²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **196**, 353 [1933]; M. Urion, Ann. Chim. [11] **1**, 5 [1934].

dem niederen Homologen mit einer 2-proz. Lösung von *p*-Toluol-sulfonsäure in Äther. Das so gewonnene 1.8-Dimethyl-octatetraen, Decatetraen-(2.4.6.8), $H_3C.[CH:CH]_4.CH_3$, krystallisiert aus Alkohol in schneeweißen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 125°. Der Kohlenwasserstoff ist äußerst luftempfindlich und polymerisiert sich sehr leicht. Auch die besten im Hochvakuum eingeschmolzenen Präparate gingen nach mehreren Wochen ohne Verfärbung in kautschukähnliche Polymerisate über, die äußerlich noch die Krystallform des monomeren Kohlenwasserstoffs besaßen. Mit Antimontrichlorid in Chloroform liefert das 1.8-Dimethyl-octatetraen eine himbeerrote Lösung, mit konz. Ameisensäure erhält man keine Farbreaktion. Konz. Schwefelsäure schwärzt, ohne zu lösen. Bei der Oxydation mit Chromsäure wurden 2 Mol. Essigsäure erhalten. Obwohl an der Konstitution des 1.8-Dimethyl-octatetraens, auch im Hinblick auf das Absorptionsspektrum, kein Zweifel bestehen kann, ist es uns trotz vielfältiger Bemühungen nicht gelungen, katalytisch 4 Mol. Wasserstoff anzulagern. In der Regel blieb die H_2 -Aufnahme bei 2.6—2.8 Mol. stehen. Wir halten es für wahrscheinlich, daß auch die mildesten Katalysatoren, die wir verwendet haben, die Polymerisation stärker als die Hydrierung beschleunigt haben. Unerwartet war auch das Verhalten des 1.8-Dimethyl-octatetraens gegen Maleinsäureanhydrid und gegen Acetylendicarbonsäure-dimethylester in siedendem Toluol. In beiden Fällen erhielten wir den Kohlenwasserstoff unverändert zurück.

Aus dem Dodecapentaenol ($n = 5$) und Äthylmagnesiumbromid haben wir das Tetradecapentaen-(2.4.6.8.10)-ol-(12), $H_3C.[CH:CH]_5.CHOH.CH_2.CH_3$, in strohgelben Blättchen vom Schmp. 157° erhalten. Die Ausbeute (40% d. Th., chromatographisch gereinigt) ist noch immer so gut wie bei der entsprechenden Synthese mit Crotonaldehyd. Die Neigung zur Wasserabspaltung ist beim Pentaenol bereits so gering, daß man es mit nur geringer Zersetzung (Rückstand) schön im Hochvakuum sublimieren kann. Konz. Schwefelsäure löst violett, im Laufe von 1—2 Stdn. verschwindet die Farbe. Mit Antimontrichlorid in Chloroform erhält man eine blauviolette Lösung, die 2 Banden bei 593 und 544 $m\mu$ zeigt. In 100-proz. Ameisensäure löst sich das Pentaenol mit rein blauer Farbe. Diese Reaktion ist sehr empfindlich und gestattet, den Alkohol vom 1.12-Dimethyl-dodecahexaen zu unterscheiden, da dieses mit Ameisensäure keine Farbreaktion gibt. In diesem Zusammenhang ist daran zu erinnern, daß auch bei den Carotinoiden wohl die hydroxylhaltigen Xanthophylle, nicht aber die Kohlenwasserstoffe mit 100-proz. Ameisensäure in der Kälte Halochromie zeigen.

Zur Wasserabspaltung haben wir das Tetradecapentaenol in Dioxan mit einer Spur *p*-Toluolsulfonsäure kurz aufgeköcht. Beim Erkalten krystallisiert das in Dioxan schwer lösliche 1.12-Dimethyl-dodecahexaen (Tetradecapentaen-(2.4.6.8.10.12), $H_3C.[CH:CH]_6.CH_3$, in citronengelben, flimmernden Nadelchen aus. Dieses Hexaen ist der erste synthetisch erhaltene, rein aliphatische Kohlenwasserstoff, der *farbig* ist. Das 1.12-Dimethyl-dodecahexaen läßt sich unter 0.001 mm unzersetzt sublimieren. Es schmilzt bei 205°. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit blauvioletter Farbe, mit Antimontrichlorid in Chloroform erhält man eine indigoblaue Lösung, die eine breite Absorptionsbande bei 598 $m\mu$ zeigt. Im Gegensatz zum Pentaenol tritt mit 100-proz. Ameisensäure keine Halochromie ein.

Beschreibung der Versuche.

1) Octadien-(2.4)-ol-(6), $\text{H}_3\text{C}.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}.\text{CHOH}.\text{CH}_2.\text{CH}_3$.

85 g Äthylbromid werden mit 18.6 g Magnesium (Späne) in 300 ccm trockenem Äther unter Stickstoff zur Reaktion gebracht. Man kühlt die Grignard-Lösung auf -15° und läßt unter gutem Rühren 51 g Sorbinaldehyd (Dr. Fraenkel und Dr. Landau) zutropfen. Die Temperatur soll dabei nicht über $+5^\circ$ steigen. Nach 12-stdg. Stehenlassen unter Stickstoff wird unter Eiskühlung mit Wasser zersetzt und die ausgeschiedene Magnesiumverbindung vorsichtig durch 2-n. Schwefelsäure in Lösung gebracht. Man trennt die Ätherschicht ab, wäscht sie mit Wasser, 1-n. Sodalösung und wieder mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Der Äther wird im Vak. bei einer 30° nicht übersteigenden Badtemperatur abdestilliert und der Rückstand mit einer 10 cm hohen Widmer-Spirale fraktioniert, wobei man Kohlendioxyd durch die Capillare leitet. Nach einem geringen Vorlauf (67—72°) geht das Octadien-(2.4)-ol-(6) bei 74—75°/12 mm als wasserhelles Öl über. n_D^{18} : 1.4892. Ausb. 53 g (79% d. Th.). Im Kolben verbleibt ein unbräunlicher, sehr viel höher siedender Rückstand.

3.200 mg Subst.: 8.945 mg CO_2 , 3.19 mg H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ (126.1). Ber. C 76.13, H 11.19. Gef. C 76.23, H 11.15.

2) Decatrien-(2.4.6)-ol-(8),



Aus 109 g Äthylbromid (1 Mol) und 24 g Mg-Spänen wird in 500 ccm absol. Äther eine Grignard-Lösung dargestellt. Man kühlt diese auf -15° und läßt unter Rühren 100 g (0.8 Mole) kryst. Octatrienal in 100 ccm Äther zutropfen. Nach 12-stdg. Stehenlassen bei 0° gießt man auf Eis und bringt die ausgeschiedene Mg-Verbindung durch vorsichtigen Zusatz von 1-n. Schwefelsäure in Lösung. Die ätherische Schicht wird abgetrennt, 3-mal mit dest. Wasser und schließlich mit Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat dampft man den Äther ab und fraktioniert. Nach geringem Vorlauf geht der rohe Alkohol bei 106° bis $118^\circ/6$ mm über. Ausb. 70 g (56% d. Th.).

Zur Reinigung wird unter 0.5 mm fraktioniert.

1. Frakt. bis 85° . Sie scheidet 1.2 g Krystalle von Octatrienol, $\text{H}_3\text{C}.[\text{CH}:\text{CH}]_3.\text{CH}_2\text{OH}$, aus. Schmp. und Mischschmp. 99° .

2. Frakt. $85-92^\circ$ (33 g, n_D^{20} 1.5184).

3. Frakt. $92-100^\circ$, Hauptlauf (31 g, n_D^{20} 1.5392, n_D^{20} 1.5416.)

4. Frakt. $100-114^\circ$ (5 g, n_D^{20} 1.5358). Aus dieser scheidet sich in der Kälte eine strohgelbe kryst. Substanz aus, die noch nicht näher untersucht wurde.

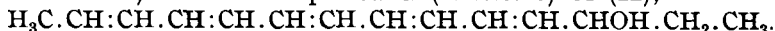
Zur Analyse wurde die 3. Fraktion erneut destilliert, wobei das Decatrien-(2.4.6)-ol-(8) als gelbstichiges Öl, frei von Schlieren, bei 93° bis $98^\circ/0.6$ mm übergang. n_D^{20} 1.5509. Das Decatrienol zeigt keinen ausgesprochenen Geruch. An der Luft autoxydiert sich die Substanz sehr schnell, wobei sich die Oberfläche des Öles innerhalb weniger Minuten mit einer zähen Haut bedeckt, die in den üblichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist. In Äther, Alkohol, Benzin und Benzol ist die Substanz leicht löslich. Bis zur Analyse,

die einige Stunden nach der Darstellung erfolgte, wurde das Präparat im Hochvakuum aufbewahrt.

3.307 mg Sbst.: 9.555 mg CO₂, 3.10 mg H₂O. — 1.399 mg Sbst. in 2 ccm Eisessig mit 10.5 mg PtO₂, nach 5 Min. Endwert.

C₁₀H₁₈O (152.1). Ber. C 78.90, H 10.60, $\bar{\nu}$ 3.00. Gef. C 78.80, H 10.49, $\bar{\nu}$ 3.11.

3) Tetradeca-pentaen-(2.4.6.8.10)-ol-(12),



11 g Äthylbromid und 2.4 g Mg-Späne werden in 150 ccm Äther zur Reaktion gebracht. Dazu läßt man bei —15° unter gutem Rühren eine Lösung von 5 g kryst. Dodecapentaenol in 400 ccm Benzol-Äther 1:1 zulaufen. Das Reaktionsgemisch bleibt 2 Stdn. bei 0° stehen, worauf man auf 300 g Eis gießt und mit 2-n. Schwefelsäure vorsichtig ansäuert. Der gebildete Alkohol scheidet sich dabei teilweise in Form einer Emulsion aus. Die hellgelbe Ätherschicht wird 3-mal mit dest. Wasser und dann mit Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen, mit etwas Hydrochinon versetzt und durch ein trocknes Filter gegossen. Man engt im Vak. auf etwa 150 ccm ein, wobei das Tetradeca-pentaenol in gelben, undeutlich ausgebildeten Blättchen ausfällt. Ausb. 1.5 g und 0.8 g aus den Mutterlaugen, insgesamt 40% d. Th.

Zur Analyse wurden 0.2 g bei 120—130°/10⁻⁴ mm (Temp. des Kupferblockes) sublimiert. Die Hauptmenge ging dabei in Form citronengelber Blättchen über. Schmp. 155—157° (unt. Zers., offenes Röhrchen).

4.015, 3.828 mg Sbst.: 12.105, 11.505 mg CO₂, 3.55, 3.355 mg H₂O. — 1.276 mg Sbst. in 2 ccm Eisessig-Dekalin 1:1 mit 7.7 mg PtO₂, Endwert nach 50 Min.

C₁₄H₂₀O₂ (204.2). Ber. C 82.31, H 9.88, $\bar{\nu}$ 5.00.

Gef. „ 82.19, 81.93, „ 9.89, 9.80, $\bar{\nu}$ 5.13.

Beide Einwaagen erfolgten unmittelbar nach Öffnung des im Hochvakuum abgeschmolzenen Sublimationsrohres. Die zweite Einwaage wurde während der ersten Verbrennung im Schweinchen aufbewahrt. Trotzdem fiel der Kohlenstoffwert bereits tiefer aus.

Das Tetradecapentaenol ist in Alkohol, Äther und Benzol nur wenig löslich, besser in Chloroform, Pyridin und namentlich in Dioxan. Mit konz. Schwefelsäure erhält man eine tief violette Lösung, die beim Stehenlassen an der Luft im Laufe von 1—2 Stdn. über kirschrot hinweg farblos wird. Antimontrichlorid in Chloroform gibt eine blauviolette Lösung mit einem breiten Absorptionsband vom Schwerpunkt 595 m μ und einer zweiten schwächeren und schmäleren Bande bei 544 m μ . Mit 100-proz. Ameisensäure: indigoblau, auch bei Verdünnung mit Dioxan. Selbst mit Eisessig erhält man in der Hitze eine tiefgrüne Lösung.

4) Octatrien-(2.4.6), H₃C.CH:CH.CH:CH.CH:CH.CH₃.

30 g Octadien-(2.4)-ol-(6) wurden mit etwa 50 mg *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und unter 11 mm mit 10 cm hoher Widmer-Spirale fraktioniert. Ohne Vorlauf gingen bei 44—45° 12.5 g (43% d. Th.) 1.6-Dimethylhexatrien über, das teilweise schon im Kühler zu großen, glänzend weißen Schuppen erstarrte. Im Kolben verblieb ein beträchtlicher Rückstand, der vermutlich aus Autoxydations- und Polymerisationsprodukten bestand.

Den rohen Kohlenwasserstoff, der ein Gemisch *cis-trans*-isomerer Formen darzustellen scheint, versetzte man mit einer Spur Hydrochinon und kühlte unter Kohlendioxyd auf —20° bis —30°. Man erhielt so einen Krystallbrei,

den man unter Kohlendioxyd rasch auf einer vorgekühlten Nutsche absaugte. Man wusch mit wenig kaltem Methanol nach. Ausb. 5.3 g. Zur völligen Reinigung haben wir 2-mal aus wenig Methanol unter Kohlendioxyd umkrystallisiert, wobei wir schneeweiße, fettig glänzende Blättchen vom Schmp. 52° erhielten.

Zur Analyse wurde 12 Stdn. in einem Mikroexsiccator über KOH getrocknet. Der Kohlenwasserstoff ist so flüchtig, daß das Gewicht auf der Mikrowaage von einer Schwingung zur anderen um 0.01 mg abnahm. In Anbetracht dieser Flüchtigkeit erscheinen die folgenden Analysenwerte befriedigend.

3.975 mg Sbst.: 12.88 mg CO₂, 3.96 mg H₂O.

C₈H₁₂ (108.1). Ber. C 88.81, H 11.19. Gef. C 88.31, H 11.15.

In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von E. Urion scheint das 1.6-Dimethyl-hexatrien, im Vak. (12 mm) eingeschmolzen, unbegrenzt haltbar zu sein.

Das aus Sorbinaldehyd und Methylmagnesiumjodid in einer Ausbeute von 46% d. Th. erhaltene Octadien-(2.4)-ol-(6) spaltete beim Stehenlassen an der Luft innerhalb von wenigen Minuten spontan Wasser ab. Dabei bildete sich in gleicher Ausbeute wie oben das bei 52° schmelzende 1.6-Dimethyl-hexatrien.

5) Decatetraen-(2.4.6.8), H₃C.CH:CH.CH:CH.CH:CH.CH:CH.CH₃.

30 g Decatrienol (Sdp._{0.5} 92—100°) werden in 50 ccm Äther gelöst und unter reinem Stickstoff mit 1 g *p*-Toluolsulfonsäure versetzt. Beim Umschütteln geht die Sulfonsäure sofort in Lösung, worauf man den Kolben 15 Min. in warmes Wasser (40—60°) taucht. Dabei findet reichlich Wasserabspaltung statt. Nach dem Erkalten (immer unter Stickstoff) gibt man 100 ccm Äther zu und wäscht 3-mal mit je 100 ccm dest. Wasser. Man versetzt den Äther mit einer Spur Hydrochinon und dampft im Vak. ab. Beim Abkühlen in Eis-Kochsalz erstarrt das zurückbleibende schwach gelbe Öl zu einem Brei großer, glänzender Blättchen, die abgesaugt und mit kaltem 96-proz. Alkohol gewaschen werden. Ausb. 1.7 g und weitere 0.6 g aus der Mutterlage bei längerem Stehenlassen in der Kälte (zus. 9% d. Th.).

Zur Analyse wird mehrmals aus Methanol oder aus 96-proz. Alkohol unter Zusatz von etwas Hydrochinon unter Stickstoff umkrystallisiert. Es bleiben dabei jeweils schwerlösliche weiße Flocken ungelöst, von denen abfiltriert werden muß. Man erhält so das Decatetraen in schneeweißen, fettig glänzenden Blättchen vom Schmp. 125° (unter Zers.). Infolge ihrer lockeren Struktur sind so dargestellte Präparate außerordentlich luftempfindlich. Sie entflammen im Sauerstoffstrom schon unterhalb des Schmelzpunktes explosionsartig. Besser geeignet zur Analyse sind die dichteren Blättchen, die man aus umkrystallisierten Präparaten durch Sublimation im Hochvakuum (0.6 mm, 90—100° Temp. des Luftbades) erhält. Schmp. ebenfalls 125° (evak. Röhren, unt. Zers.).

3.465 mg Sbst.: 11.28 mg CO₂, 3.375 mg H₂O. — 3.211, 3.131 mg Sbst.: 4.63, 4.49 ccm *n*₁₀₀-NaOH (nach Oxydation mit Chromsäure).

C₁₀H₁₄ (134.1). Ber. C 89.48, H 10.52, Mol. CH₂COOH 2.00.

Gef. „ 88.78, „ 10.89, „ „ 1.93, 1.92.

Das Decatetraen ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich gut in Äther und Benzin, wenig löslich in Methanol und Alkohol. Das Absorptionsspektrum in Hexan zeigt 4 scharfe Banden bei 320, 297, 283 und 272 μ .

6) Tetradeca-hexaen-(2.4.6.8.10.12),



1.35 g Tetradecapentaenol wurden unter N_2 in 20 ccm Dioxan gelöst. Man gab 5 ccm einer 1-proz. Lösung von *p*-Toluolsulfonsäure in Dioxan zu und erhitzte 5 Min. auf dem Wasserbade. Dabei vertiefte sich die Farbe der Lösung nach dunkelgelb, und beim Abkühlen krystallisierte der Kohlenwasserstoff in mikroskopischen, gelben, dünnen, geschwungenen Blättchen aus. Man brachte ihn mit 150 ccm Benzol-Äther 1:1 in Lösung und wusch 3-mal mit dest. Wasser. Nach Zugabe einer Spur Hydrochinon und Trocknen über Natriumsulfat wurde im Vak. verdampft und der Rückstand unter N_2 aus 10 ccm Dioxan umkrystallisiert. Nach 1-stdg. Aufbewahren im Eisschrank wurde abgesaugt und mit Dioxan, später mit Benzin gewaschen. Ausb. 100 mg (8% d. Th.). Zur Analyse krystallisierten wir nochmals aus Dioxan um und sublimierten unter 10^{-3} mm ($160\text{--}180^\circ$, Temp. des Kupferblocks). Dabei ging die Hauptmenge in citronengelben Nadeln über, die bei 205° (evak. Röhrchen, bei 180° eingesetzt, unt. Zers., aber ohne Entfärbung) schmolzen. Der Sublimationsrückstand stellte ein bernsteingelbes Harz dar.

4.040 mg Stbst.: 13.24 mg CO_2 , 3.54 mg H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}$ (186.1). Ber. C 90.25, H 9.75. Gef. C 89.38, H 9.80.

Das Tetradecahexaen ist in Pyridin und Chloroform mäßig, in Benzol und Äther nur sehr wenig löslich. Die Löslichkeit in Hexan war selbst zur Messung des Absorptionsspektrums zu gering. Die Farbe der konzentrierteren Lösungen ist orange-gelb, die der verdünnteren citronengelb. Das Absorptionsspektrum in Chloroform zeigt 4 scharfe Banden bei 375, 360, 340 und 328 μ .

75. Otto Schales: Empfindliche Methoden zum Nachweis von Wasserstoffperoxyd und seiner Entstehung bei einigen Dehydrierungsvorgängen.

[Aus d. Pharmakolog. Institut d. Universität Tartu (Dorpat), Estland.]

(Eingegangen am 21. Januar 1938.)

Zahlreiche Oxydationsvorgänge verlaufen als Dehydrierungen. Hierbei wird von den oxydierbaren Stoffen Wasserstoff abgegeben, der, wenn es sich um enzymatische Dehydrierungen handelt, im Sinne der Wielandschen Theorie durch die Wirkung einer jeweils spezifischen Dehydrogenase aktiviert oder gelockert ist.

Spielt bei einem Dehydrierungsvorgang molekularer Sauerstoff die Rolle des Acceptors, so entsteht Wasserstoffperoxyd. Seiner Ansammlung im Reaktionsgemisch wirken aber häufig verschiedene Faktoren entgegen, so daß der Nachweis erschwert wird. Erstens kann Spaltung des Hydroperoxyds in Sauerstoff und Wasser erfolgen, die spezifisch durch Katalase, Schwermetallsalze und fein verteilte Edelmetalle und unspezifisch durch Oberflächeneffekte katalysiert wird. Zweitens kann Peroxyd als Wasserstoff-Acceptor wirken, wobei es zu Wasser hydriert wird, und bei der zu dehydrierenden