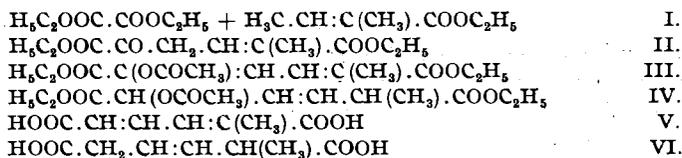


180. Richard Kuhn und Josef Michel: Über das Oxalester-Verfahren zur Synthese von Polyen-dicarbonensäuren.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 11. April 1938.)

Der Weg vom Crotonsäure-ester zur Muconsäure, den R. Kuhn und Ch. Grundmann¹⁾ aufgefunden haben, führt, wenn man von Homologen der Crotonsäure ausgeht, zu entsprechend substituierten Muconsäuren. Zur Synthese der β -Methyl-muconsäure kann man sowohl von der β , β -Dimethyl-acrylsäure als auch von der β -Äthyl-acrylsäure ausgehen²⁾. Die noch unbekannte α -Methyl-muconsäure (V) haben wir vom Tiglinsäure-äthylester (I) aus in folgenden Stufen erhalten:



Das gelbe Kaliumsalz des Oxalo-tiglinsäure-äthylesters (II) ließ sich mit Essigsäure-anhydrid in normaler Weise zur Acetylverbindung III umsetzen. Die anschließende Hydrierung mit Aluminiumamalgam lieferte ein innerhalb weiter Grenzen siedendes Gemisch (Sdp., 130—160°, Ausb. 70%), das zu etwa gleichen Teilen aus dem erwarteten α -Acetoxy- α' -methyl-dihydro-muconsäure-diäthylester (IV) und aus α -Methyl-dihydro-muconsäure-diäthylester bestand. Durch Einwirkung von 2-n. Natronlauge erhielten wir daraus α -Methyl-muconsäure (V) in Nadeln vom Schmp. 279° (33%) und α -Methyl-dihydro-muconsäure (VI) in sechseckigen Blättchen vom Schmp. 158° (29%). Die Dihydrosäure VI entstand auch in glatter Reaktion bei Behandlung der α -Methyl-muconsäure mit Natriumamalgam.

Der merkwürdige Ersatz von Acetyl durch Wasserstoff bei der Einwirkung von Aluminiumamalgam auf die Acetylverbindung III entspricht einer von R. Kuhn und Ch. Grundmann schon bei der Synthese der Tetradeca-heptaen-dicarbonensäure-(1.14)³⁾ gemachten Beobachtung. Es handelt sich offenbar um eine allgemeinere Erscheinung, die wir durch modellmäßige Versuche zu klären bemüht waren. Es wurde festgestellt, daß bei der Hydrierung des Acetyl-oxalo-tiglin-esters (III) mit Aluminiumamalgam der Acetylgehalt des Reduktionsproduktes um so kleiner wird, je länger bzw. je öfter man hydriert. Berechnet man aus den analytisch gefundenen Acetylzahlen das Mengenverhältnis von Acetyl-dihydro-ester IV und von Dihydro-ester VI, so ergibt sich folgendes Bild:

	OCOCH ₃	Acetyl-dihydro-ester	Dihydro-ester
Berechnet	15.8 %	100 %	0 %
1. Hydrierung	7.68 %	49 %	51 %
2. Hydrierung	3.97 %	25 %	75 %
3. Hydrierung	1.97 %	12.5 %	87.5 %

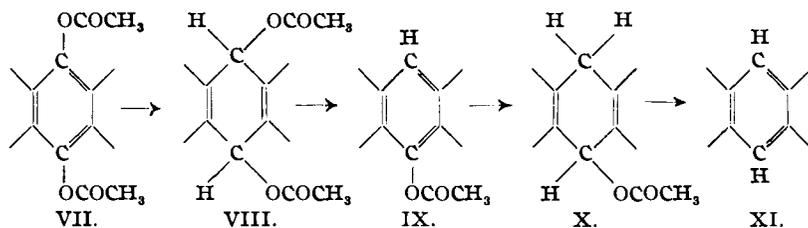
¹⁾ B. **69**, 1757 [1936].

²⁾ R. Kuhn u. Ch. Grundmann, B. **70**, 1894 [1937].

³⁾ B. **70**, 1318 [1937].

Bei jeder Hydrierung sinkt also der Acetylgehalt auf die Hälfte des vorangehenden Wertes. Es ist auszuschließen, daß durch das Aluminiumamalgam zunächst OCOCH_3 gegen H ersetzt wird und erst anschließend der Muconsäure-ester 2 H aufnimmt. Die Versuche zeigen vielmehr, daß in erster Stufe der Acetyl-dihydro-ester IV gebildet wird, der aber gegen überschüssiges Amalgam nicht beständig ist. Diese Tatsache wird man bei der Synthese von Polyen-dicarbonsäuren nach dem Oxalesterverfahren allgemein zu berücksichtigen haben. Schon bei der Darstellung von Muconsäure aus Crotonsäure¹⁾ können, wie wir gefunden haben, die Ausbeuten bei zu energischer Amalgamhydrierung erheblich sinken, weil es zur Bildung von Dihydromuconsäure-diäthylester kommt.

Als wesentliches konstitutives Merkmal, das beim „Ersatz“ von Acetyl durch Wasserstoff erfüllt sein muß, erscheint die den Acetyl-dihydro-Verbindungen gegebene Möglichkeit, Essigsäure abzuspalten. Dieser Auffassung gemäß stellen die isolierten Dihydro-ester nichts anderes dar als die normalen Produkte der Amalgamhydrierung, die sich aus intermediär auftretenden Polyen-dicarbonsäure-estern bilden. Acetylverbindungen von der Art des 9-Acetoxy-fluorens, die nicht Essigsäure abspalten können, sind gegen Amalgam resistent. Das Hydro-anthrachinon-diacetat VII stellt dagegen ein sehr gutes Modell für die in der Polyenreihe gesammelten Erfahrungen dar. Es wird durch Aluminiumamalgam leicht in Anthracen (XI) verwandelt, weil seine Dihydroverbindung (VIII) die Möglichkeit hat, Essigsäure aus 9.10-Stellung abzuspalten, und die dabei auftretende Mono-acetyl-Verbindung IX nochmals 2 H anlagern (X) und CH_3COOH abspalten kann:



Von Interesse ist die Frage, ob *cis-trans*-isomere Homologe des Crotonsäure-esters auch *cis-trans*-isomere Oxaloester liefern. Trifft die Vorstellung zu, daß der Croton-ester nicht als solcher, sondern in der desmotropen Form $\text{H}_2\text{C}:\text{CH}:\text{CH}:\text{C}(\text{OK})(\text{OC}_2\text{H}_5)$ die Kondensation mit dem Oxalester eingeht⁴⁾, so wird die *cis-trans*-Isomerie aller Voraussicht nach verschwinden. An derjenigen Stelle des Moleküls, wo sich die für die geometrische Isomerie maßgebende Doppelbindung ursprünglich befindet, tritt nämlich im Reaktionszwischenprodukt eine einfache Kohlenstoffbindung auf. Die Tatsache, daß *cis*- und *trans*-Bixin ein und dieselbe 1.18-Dihydro-Verbindung liefern⁵⁾, ist schon früher in entsprechender Weise erklärt worden.

Zur Prüfung haben wir Angelicasäure-äthylester, der aus Römisch-Kamillenöl gewonnen wurde⁶⁾, unter denselben Bedingungen wie den Tiglin-säure-äthylester der Kondensation mit Oxalester unterworfen. Das „*cis*“- und „*trans*“-Kaliumsalz, die zum Verwechseln ähnlich waren, wurden mit

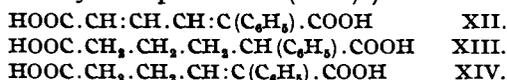
⁴⁾ Man vergleiche die wunderbaren Farberscheinungen bei den Vinylen-Homologen, a. a. O., Fußnoten 1, 2, 3. ⁵⁾ R. Kuhn u. A. Winterstein, B. **65**, 646 [1932].

⁶⁾ Nach J. Wislicenus, A. **272**, 9 [1892].

p-Nitrobenzoylchlorid in Äther umgesetzt. Der erhaltene *p*-Nitrobenzoesäure-ester des Oxalo-angelicasäure-diäthylesters schmolz bei 101°; derjenige des Oxalo-tiglin säure-diäthylesters bei 98°, nach mehrfachem Umkrystallisieren ebenfalls bei 101°. Die Mischprobe ergab keine Depression. Weitere Versuche haben wir mit der *cis*- und *trans*-Form des β -Methylzimtsäure-methylesters⁷⁾ ausgeführt. Beide lieferten in praktisch gleicher Ausbeute (48%) außerordentlich ähnliche Oxaloester-Kaliumsalze. Unsere Versuche stehen also im Einklang mit der Vorstellung, daß im Verlauf der Oxalester-Kondensation eine Verschiebung von Doppelbindungen erfolgt. Sie können aber nicht als Beweis für die Richtigkeit dieser Vorstellung angesehen werden. Es ist nämlich denkbar, daß zunächst wohl *cis-trans*-isomere Oxaloester gebildet werden, daß diese aber durch das Kaliumalkoholat unter den Reaktionsbedingungen Umlagerung erleiden. Da *cis-trans*-isomere Oxalopolyen-carbonsäure-ester noch unbekannt sind, können wir naturgemäß über deren Stabilität auch keine Aussage machen.

Die Absicht, vom *cis*- bzw. *trans*- β -Methylzimtsäure-ester (β -Phenylcrotonsäure-äthylester) aus zur β -Phenylmuconsäure zu gelangen, hat sich wider Erwarten noch nicht verwirklichen lassen. In der letzten Stufe der üblichen Reaktionsfolgen trat nämlich hydrolytische Spaltung unter Rückbildung von *trans*- β -Methylzimtsäure (Schmp. und Mischprobe 132°) ein. Es ist wahrscheinlich, daß unter dem Einfluß des β -ständigen Phenylrestes auch schon die Amalgamhydrierung nicht mehr in gewohnter Weise eintritt. Andere, noch nicht überwundene Schwierigkeiten sind uns begegnet beim Versuch, vom α, β -Dimethylcrotonsäure-äthylester ($H_3C)_2C:C(CH_3) \cdot COOC_2H_5$ zu einer α, β -Dimethylmuconsäure zu gelangen und den Nonylen säure-äthylester $H_3C \cdot [CH_2]_5 \cdot CH:CH \cdot COOC_2H_5$ zur Synthese einer β -*n*-Amylmuconsäure heranzuziehen. Im ersteren Falle trat die Kondensation mit Oxalester wohl ein, aber das erhaltene gelbe Kaliumsalz (66% d. Th.) war nicht im erwarteten Sinne zu acetylieren. Im zweiten Falle blieb schon die Abscheidung des erwarteten Kaliumsalzes aus, auch wenn der bei den höheren Polyen-carbonsäure-estern bewährte Kunstgriff eines Zusatzes von Pyridin⁸⁾ versucht wurde. Die Eigenschaft des β -Äthylacrylsäure-esters $H_3C \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot COOC_2H_5$, an der Methylengruppe zu kondensieren, geht also bei Verlängerung des Alkylrestes verloren. Daß β -ständige Methylene den gewünschten Ablauf der Synthese sehr erschweren, wurde bereits mitgeteilt²⁾. All diese Erfahrungen lassen die Grenzen, die dem Oxalester-Verfahren — in seiner heutigen Ausführungsform — gezogen sind, erkennen.

Der α -Phenylcrotonsäure-äthylester⁸⁾ läßt sich im Gegensatz zur β -Phenyl-Verbindung nicht nur mit Oxalester kondensieren, sondern auch über die weiteren Zwischenstufen hinweg in guter Ausbeute bis zur α -Phenylmuconsäure (XII) abwandeln. Diese krystallisiert aus Wasser in farblosen Prismen vom Schmp. 265°. Die katalytische Hydrierung liefert die bekannte α -Phenyladipinsäure (XIII)⁹⁾.



Als Nebenprodukt der Synthese (23%) und durch Hydrierung der α -Phenylmuconsäure mit Natriumamalgam erhält man eine α -Phenyl-

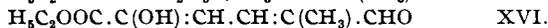
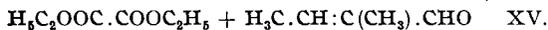
⁷⁾ R. Störmer, F. Grimm u. E. Laage, B. 50, 965 [1917].

⁸⁾ H. Rupe u. Mitarbb., A. 369, 332 [1909].

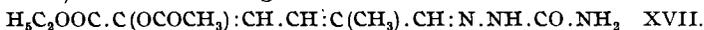
⁹⁾ F. Case, Journ. Amer. chem. Soc. 55, 2927 [1933].

dihydromuconsäure vom Schmp. 171⁰, die beim Ozonabbau Bernsteinsäure und Benzoesäure gibt, der also Formel XIV zukommt. Entgegen der Regel von J. Thiele findet hier nicht die 1.4-, sondern 1.2-Addition statt. Man muß jedoch bedenken, daß die bekannte Umlagerung der 1.4-Dihydro-muconsäure in 1.2-Dihydro-muconsäure durch den α -ständigen Phenylrest sehr erleichtert werden kann, so daß die Dihydroverbindung XIV, die wir isoliert haben, möglicherweise das Produkt einer sekundären Umlagerung darstellt.

Es ist überraschenderweise in Sonderfällen möglich, auch α , β -ungesättigte aliphatische Aldehyde mit Oxalester zu kondensieren. Der Crotonaldehyd ist hierfür allerdings gar nicht geeignet, weil er unter dem Einfluß des Alkoholats viel zu leicht anderweitigen Veränderungen unterliegt. Im Tiglin-aldehyd (XV) ist aber die Reaktionsfreudigkeit nach dieser Seite schon so stark abgeschwächt, daß wir ihn in guter Ausbeute (58% d. Th.) mit Oxalester und Kaliumalkoholat zum Oxalo-tiglin-aldehyd kondensieren konnten, dem sehr wahrscheinlich die Formel XVI (Enolform) zukommt.



Der Oxalo-tiglin-aldehyd kristallisiert aus Äther in gelbstichigen Nadeln vom Schmp. 95⁰, er reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung schon in der Kälte und rötet fuchsinschweflige Säure. Er färbt die Haut intensiv gelb. Er ist durch ein schönes Semicarbazon gekennzeichnet, das bei 203⁰ schmilzt. Das Kaliumsalz des Oxalo-tiglin-aldehyds liefert mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung, die noch immer zur Bildung eines Semicarbazons befähigt ist. Dies zeigt, daß das Semicarbazid nicht etwa mit der Ketoform des Enols XVI, sondern mit der freien Aldehydgruppe in Reaktion tritt. Dem Semicarbazon des Acetyloxalo-tiglin-aldehyds (Schmp. 217⁰) wird man demgemäß die Formel XVII erteilen.



Den α -Phenyl-crotonaldehyd, für den wir im Versuchsteil ein Darstellungsverfahren aus Phenyl-acetaldehyd und Acetaldehyd beschreiben, läßt sich gleichfalls mit Oxalester kondensieren. Der „Oxalo- α -phenyl-crotonaldehyd“ stellt farblose rhombische Blättchen vom Schmp. 164⁰ dar. Die Konstitution dieser Verbindung ist noch ungeklärt. Die Aldehydreaktionen mit ammoniakal. Silberlösung und mit fuchsinschwefliger Säure fallen negativ aus, und beim Versuch, ein Semicarbazon zu gewinnen, erhielten wir die Substanz unverändert zurück.

Beschreibung der Versuche.

1) Kaliumsalz des Oxalo-tiglinsäure-äthylesters (II): 11.4 g Kalium werden in 70 ccm absol. Alkohol unter Rückfluß gelöst und der überschüssige Alkohol im Vak. verdampft. Man löst das Alkoholat in 200 ccm ab ol. Äther, gibt 21.1 g Oxalsäure-diäthylester und 5 Min. später unter Kühlung 20 g Tiglinsäure-äthylester (I, Sdp. 152⁰) zu. Aus der intensiv gelben Lösung beginnt sehr bald das gelbe Kaliumsalz des Oxalo-tiglinsäure-äthylesters (II) auszufallen. Nach 12-stdg. Stehenlassen wird abgesaugt und mit viel trockenem Äther gewaschen. Ausb. 36 g (87% d. Th.).
p-Nitrobenzoesäure-ester (α -*p*-Nitrobenzoyl- α' -methyl-muconsäure-diäthylester): Je 1.3 g „*cis*“- und „*trans*“-Kaliumsalz werden mit je 1 g *p*-Nitro-benzoylchlorid in 50 ccm Äther $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Dampf-

bad erwärmt. Die erhaltenen Ester werden aus Benzin und aus 90-proz. Alkohol umkrystallisiert. Beide schmelzen bei 101° und zeigen im Gemisch keine Depression.

3.99 mg Sbst.: 8.35 mg CO₂, 1.80 mg H₂O. — 5.667 mg Sbst.: 0.198 ccm N₂ (21°, 748 mm).

C₁₈H₁₈O₈N (377.1). Ber. C 57.28, H 5.08, N 3.72. Gef. C 57.07, H 5.05, N 3.99.

2) α -Acetoxy- α' -methyl-muconsäure-diäthylester (III): 20 g Kaliumsalz des Oxalo-tiglinsäure-äthylesters werden mit 50 ccm absol. Äther und 15 ccm Essigsäure-anhydrid 30 Min. auf dem Wasserbad erwärmt, wobei die gelbe Farbe nahezu ganz verschwindet. Nach dem Ausschütteln mit 1-n. Salzsäure, Waschen mit Wasser und Einengen im Vak. auf dem Dampfbad hinterläßt die Ätherschicht 12 g der Acetylverbindung III, die bei 175°/12 mm als gelbstichiges Öl übergeht. $n_D^{20} = 1.5020$. Ausb. 60% d. Th.

3.912 mg Sbst.: 8.145 mg CO₂, 2.31 mg H₂O.

C₁₈H₁₈O₈ (270.1). Ber. C 57.76, H 6.72. Gef. C 56.78, H 6.60.

Bei wochenlangem Stehenlassen tritt teilweise Krystallisation ein.

3) Gemisch von α -Acetoxy- α' -methyl-dihydromuconsäure-diäthylester (IV) und von α -Methyl-dihydromuconsäure-diäthylester: 10 g der Acetylverbindung III werden in 150 ccm Äther mit 10 g Aluminiumamalgam¹⁰⁾ unter tropfenweisem Zusatz von Wasser 3 Stdn. geschüttelt. Das abgesaugte Aluminiumhydroxyd wird gründlich mit heißem Methanol ausgewaschen. Die ätherische und die methanolische Lösung geben beim Einengen 7 g (70% d. Th.) eines farblosen Öles, das unter 9 mm zwischen 130° und 160° übergeht. Nach den Analysen liegt ein Gemisch von α -Acetoxy- α' -methyl-dihydromuconsäure-diäthylester C₁₃H₂₀O₆ und von α -Methyl-dihydro-muconsäure-diäthylester C₁₁H₁₈O₄ vor.

3.082 mg Sbst.: 6.74 mg CO₂, 2.23 mg H₂O. — 51.34 mg Sbst.: 10.20 ccm n_{100} -NaOH.

C₁₃H₂₀O₆ (272.2). Ber. C 57.32, H 7.41, OCOCH₃ 15.8.

C₁₁H₁₈O₄ (214.1). Ber. C 61.65, H 8.47, „ 0.0.

Gef. „ 59.63, „ 8.09, „ 7.68.

4) α -Methyl-muconsäure (V): Man löst 4 g des Gemisches der Dihydroester, das man nach 3) erhält, in 20 ccm Alkohol, gibt 30 ccm 2-n. Natronlauge zu und läßt 12 Stdn. stehen. Beim Ansäuern scheiden sich 0.74 g α -Methyl-muconsäure aus. Die Ausbeute beträgt 66% d. Th., wenn man auf den tatsächlich angewandten Acetyl-dihydro-ester bezieht. Die α -Methyl-muconsäure krystallisiert aus heißem Wasser in kleinen gekreuzten farblosen Nadeln vom Schmp. 279°. Sie ist löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und in Benzin.

3.960 mg Sbst.: 7.845 mg CO₂, 1.88 mg H₂O.

C₇H₈O₄ (156.1). Ber. C 53.81, H 5.17. Gef. C 54.03, H 5.31.

Aus dem Filtrat erhält man durch Verdampfen des Alkohols und Ausäthern 0.65 g α -Methyl-dihydro-muconsäure.

5) α -Methyl-dihydro-muconsäure (VI): 3 g α -Methyl-muconsäure werden in 20 ccm $n/2$ -Soda gelöst und mit 3-proz. Natriumamalgam 2 Stdn. geschüttelt. Der Ätherauszug der angesäuerten Lösung hinterläßt 2.4 g α -Methyl-dihydro-muconsäure, die sich aus Tetrachlorkohlenstoff in weißen sechseckigen Blättchen vom Schmp. 158° abscheidet. Ausb. 80% d. Th.

4.146 mg Sbst.: 7.99 mg CO₂, 2.335 mg H₂O.

C₇H₁₀O₄ (158.1). Ber. C 53.13, H 6.37. Gef. C 53.10, H 6.32.

¹⁰⁾ Aktiviert nach F. L. Hahn u. E. Thieler, B. 57, 671 [1924].

Die Substanz ist in Wasser, Alkohol und Äther löslich, aber nahezu unlöslich in Benzin.

6) Kaliumsalz des Oxalo- α -phenyl-crotonsäure-äthylesters, $H_5C_2OOC.C(OK):CH.CH:C(C_6H_5).COOC_2H_5$: Das aus 9.04 g Kalium und 60 ccm absol. Alkohol bereitete und vom überschüss. Alkohol befreite Kaliumalkoholat wird in 200 ccm trockenem Äther aufgenommen. Man versetzt die Lösung mit 34.4 g Oxalsäure-diäthylester und einige Minuten später unter Kühlung mit 44 g α -Phenyl-crotonsäure-äthylester. Dabei färbt sich das Reaktionsgemisch intensiv gelb, und das gelbe Kaliumsalz des Oxalo- α -phenyl-crotonsäure-äthylesters fällt aus. Nach 12 Std. wird abgesaugt und reichlich mit Äther gewaschen. Ausb. 65 g (84% d. Th.).

7) α -Acetoxy- α' -phenyl-muconsäure-diäthylester, $H_5C_2OOC.CO(CH_3):CH.CH:C(C_6H_5).COOC_2H_5$: 65 g Kaliumsalz werden mit 40 ccm Essigsäure-anhydrid in 100 ccm absol. Äther 30 Min. auf dem Dampfbad erhitzt. Das gelbe Kaliumsalz des Oxaloesters verwandelt sich dabei in weißes Kaliumacetat. Man verdünnt mit Äther, schüttelt mit verd. Salzsäure und Wasser aus. Nach dem Verdampfen des Äthers und überschüssigen Essigsäure-anhydrids im Vak. hinterbleibt der α -Acetoxy- α' -phenyl-muconsäure-diäthylester als rasch erstarrendes Öl. Aus Benzin erhält man die Substanz in weißen Nadeln vom Schmp. 62°. Ausb. 40 g (69% d. Th.).

3.945 mg Sbst.: 9.39 mg CO_2 , 2.10 mg H_2O .

$C_{18}H_{20}O_6$ (332.2). Ber. C 65.02, H 6.07. Gef. C 64.91, H 5.95.

8) Gemisch von α -Acetoxy- α' -phenyl-dihydromuconsäure-diäthylester und von α -Phenyl-dihydro-muconsäure-diäthylester: 40 g α -Acetoxy- α' -phenyl-muconsäure-diäthylester werden in 150 ccm Äther gelöst und mit 50 g Aluminiumamalgam unter tropfenweiser Zugabe von Wasser 1 Stde. geschüttelt. Das abgesaugte Aluminiumhydroxyd ist gründlich mit heißem Methanol nachzuwaschen. Die ätherische + methanolische Lösung hinterläßt beim Verdampfen 25 g (63% d. Th.) eines Öles, das unter 10^{-3} mm bei etwa 120° farblos übergeht. Wie die Analyse und die weitere Verarbeitung zeigen, liegt α -Acetoxy- α' -phenyl-dihydromuconsäure-diäthylester $C_{18}H_{22}O_6$ im Gemisch mit α -Phenyl-dihydromuconsäure-diäthylester $C_{16}H_{18}O_4$ vor.

3.572 mg Sbst.: 8.875 mg CO_2 , 1.90 mg H_2O .

$C_{18}H_{22}O_6$ (334.2). Ber. C 64.63, H 6.63.

$C_{16}H_{18}O_4$ (274.1). Ber. „ 70.05, „ 6.62. Gef. C 67.76, H 6.32.

9) α -Phenyl-muconsäure (XII): Man löst 25 g des Gemisches der Dihydro-ester, das man nach 8) erhält, in 90 ccm Alkohol, versetzt mit 120 ccm 2-n. Natronlauge und läßt über Nacht stehen. Beim Ansäuern fallen sofort 12.1 g α -Phenyl-muconsäure (74%) aus. Die Substanz krystallisiert aus siedendem Wasser in farblosen Prismen vom Schmp. 265°. Sie ist in Alkohol und Eisessig gut löslich, unlöslich in Benzin.

3.925 mg Sbst.: 9.47 mg CO_2 , 1.73 mg H_2O . — 56.5 mg Sbst.: 5.20 ccm n_{10} -NaOH.

$C_{12}H_{10}O_4$ (218.1). Ber. C 66.02, H 4.62, Äquiv.-Gew. 109.

Gef. „ 65.80, „ 4.93, „ 108.6.

Aus dem Filtrat scheiden sich nach dem Einengen noch 3.8 g α -Phenyl-dihydromuconsäure (23%) ab.

10) α -Phenyl-dihydromuconsäure (XIV): 5 g α -Phenyl-muconsäure werden in n_1 -Soda gelöst und mit 200 g 3-proz. Natriumamalgam

2 Stdn. geschüttelt. Beim Ansäuern fallen 4.1 g α -Phenyl-dihydro-muconsäure aus (82% d. Th.). Die Substanz krystallisiert aus Essigester-Benzol in feinen, farblosen Prismen vom Schmp. 171°. Sie ist in Alkohol und in heißem Wasser löslich, kaum löslich in Benzin.

3.960 mg Sbst.: 9.475 mg CO₂, 1.935 mg H₂O.

C₁₂H₁₂O₄ (220.1). Ber. C 65.42, H 5.48. Gef. C 65.25, H 5.46.

Hydrierung: 0.85 g Sbst. verbrauchen in Eisessig mit 0.1 g PtO₂ 100 ccm H₂ (ber. 102 ccm). Beim Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt α -Phenyl-adipinsäure (XIII), die bei 135.5° schmilzt. F. Case⁹⁾ gibt 133—135° an.

3.710 mg Sbst.: 8.81 mg CO₂, 2.10 mg H₂O.

C₁₂H₁₄O₄ (222.1). Ber. C 64.84, H 6.35. Gef. C 64.76, H 6.33.

Ozonabbau: 1.5 g α -Phenyl-dihydromuconsäure werden in 30 ccm Essigester mit 8-proz. Ozon behandelt, bis in der dahintergeschalteten Waschflasche mit Kaliumjodidlösung starke Braunfärbung auftritt. Die Essigesterlösung wird eingeeengt und mit 50 ccm Perhydrol 4 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt. Aus dem Rückstand sublimieren im Vak. der Wasserstrahlpumpe bei 100° 0.3 g Benzoesäure. Schmp. und Mischprobe 119°. Bei 140° folgen 0.3 g Bernsteinsäureanhydrid (45% d. Th.). Schmp. und Mischprobe 120°.

11) Anthracen aus Anthrahydrochinon-diacetat: 5 g Anthrahydrochinon-diacetat werden in 200 ccm Benzol und 200 ccm Äther heiß gelöst und mit 20 g Aluminiumamalgam 1 Stde. auf dem Wasserbad reduziert. Das abgeschiedene Hydroxyd wird mit heißem Methanol ausgezogen. Die vereinigten Lösungen scheiden beim Eindampfen 1.8 g Anthracen (60% d. Th.) vom Schmp. 214° ab.

12) Nonylensäure-äthylester, H₃C.(CH₂)₅.CH:CH.COOC₂H₅: 18.2 g *n*-Heptylaldehyd werden in 100 ccm trockenem Benzol über 10.4 g Zinkspänen mit 17 g Jodessigsäureäthylester durch einen kleinen Jodkrystall zur Reaktion gebracht. Die Reaktionswärme hält das Gemisch im Sieden. Sobald das Sieden aufhört, setzt man weitere 17.4 g Jodessigester in 2 Portionen zu, worauf alles Zink bis auf Spuren in Lösung geht. Nach dem Erkalten wird mit *n*₁-Salzsäure, *n*₁-Soda und Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und verdampft. Man erhält 22 g β -Oxy-pelargon-säure-äthylester vom Sdp.₁₂ 138—140° = 69% d. Th.

20 g Oxyester werden mit 30 g Phosphorpentoxyd geschüttelt, wobei unter starker Erwärmung Wasserabspaltung eintritt. Nach 10 Min. verrührt man mit Äther, gießt ab und verdampft. Der Nonylensäure-äthylester geht bei 118—120°/12 mm über. *n*_D²⁰ 1.441.

3.375 mg Sbst.: 8.86 mg CO₂, 3.31 mg H₂O.

C₁₁H₂₀O₂ (184.2). Ber. C 71.66, H 10.94. Gef. C 71.59, H 10.97.

13) Oxalo-tiglylaldehyd (XVI): Die aus 17.3 g Kalium, 150 ccm absol. Äther und 100 ccm absol. Alkohol dargestellte Kaliumäthylat-Lösung wird mit 87 g Oxalsäure-diäthylester und kurz darauf mit 50 g Tiglylaldehyd versetzt. Das gelbe Kaliumsalz fällt meist sofort aus und wird nach 1 Stde. abgesaugt. Ausb. 70 g (58% d. Th.).

Wird das Kaliumsalz unter Äther mit verd. Salzsäure vorsichtig versetzt und der Äther eingeeengt, so krystallisiert daraus der freie Oxalotiglyl-aldehyd, während in der ätherischen Mutterlauge braune ölige Nebenprodukte verbleiben. Beim Umkrystallisieren aus wenig Äther erhält man die Substanz

in gelblichen Nadeln vom Schmp. 95°. Ausb. 29 g aus 60 g Kaliumsalz (58% d. Th.).

Semicarbazon: 1 g Oxalo-tiglynaldehyd in 2 ccm Alkohol wird mit 1 g Semicarbazid-chlorhydrat und 1 g Kaliumacetat in 4 ccm Wasser versetzt. Das in sehr guter Ausbeute rasch ausfallende Semicarbazon schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 203°. Es stellt farblose Nadeln dar.

4.043 mg Sbst.: 7.41 mg CO₂, 2.24 mg H₂O. — 2.473 mg Sbst.: 0.384 ccm N₂ (21°, 750 mm).

C₁₀H₁₅O₄N₃ (241.1). Ber. C 49.8, H 6.23, N 17.43. Gef. C 49.90, H 6.20, N 17.79.

Semicarbazon des Acetyl-oxalo-tiglynaldehyds (XVII): 3 g Kaliumsalz des Oxalo-tiglynaldehyds werden mit 5 ccm Essigsäure-anhydrid in 30 ccm Äther 30 Min. auf dem Dampfbad erhitzt. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen hinterläßt der Äther 2.3 g (66% d. Th.) Acetyl-oxalotiglin-aldehyd als gelbliches Öl. Von diesem wird 1 g in 2 ccm Alkohol mit einer konz. wäßrigen Lösung von 1 g Semicarbazid-chlorhydrat und 1 g Kaliumacetat versetzt. Das Semicarbazon wird aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbstichige Nadeln vom Schmp. 217°.

2.955 mg Sbst.: 0.590 ccm N₂ (21°, 751 mm). — 4.254 mg Sbst.: 7.90 mg CO₂, 2.31 mg H₂O.

C₁₂H₁₇O₅N₃ (283.1). Ber. C 50.86, H 6.05, N 14.84. Gef. C 50.80, H 6.09, N 14.48.

14) α -Phenyl-crotonaldehyd¹¹⁾, H₃C.CH:C(C₆H₅).CHO: 60 g frischer Phenylacetaldehyd und 25 g Acetaldehyd werden mit einer Lösung von 25 g Natriumacetat in 50 ccm Wasser und 50 ccm Alkohol 24 Stdn. auf 110° erhitzt. Man trennt die obere der beiden Schichten ab, trocknet über Calciumchlorid und destilliert. Bei 233—235° (750 mm) gehen 40 g α -Phenyl-crotonaldehyd (50% d. Th.) über.

Das Semicarbazon (Schmp. 201°) gab bei der Analyse:

3.867 mg Sbst.: 9.195 mg CO₂, 2.28 mg H₂O. — 1.969 mg Sbst.: 0.348 ccm N₂ (22°, 758 mm).

C₁₁H₁₃ON₃ (203.1). Ber. C 64.99, H 6.45, N 20.68. Gef. C 64.85, H 6.60, N 20.40.

15) „Oxalo- α -phenyl-crotonaldehyd“: Das aus 16.3 g Kalium bereitete Äthylat wird in 200 ccm trockenem Äther aufgenommen und unter Kühlung mit 61 g Oxalsäure-diäthylester und 61 g α -Phenyl-crotonaldehyd versetzt. Das gelbrote Kaliumsalz des „Oxalo-aldehyds“ fällt bald aus, es wird nach 2 Stdn. abgesaugt und gut mit Äther gewaschen. Ausb. 47 g (40% d. Th.).

Man zerlegt das Kaliumsalz unter Benzol vorsichtig mit *n*-Salzsäure und wäscht die Benzolschicht mit Wasser. Beim Einengen krystallisiert der „Oxalo- α -phenyl-crotonaldehyd“ in weißen rhombischen Blättchen aus. Aus Benzol umkrystallisiert, schmilzt er bei 164°. Ausb. 65—70% d. Th.

3.943 mg Sbst.: 3.69 mg AgJ. — Rast.

C₁₄H₁₄O₄. Ber. OC₂H₅ 18.29, Mol.-Gew. 246.1. Gef. OC₂H₅ 17.95, Mol.-Gew. 246.

¹¹⁾ M. Tiffeneau u. P. Weill, *Compt. rend. Acad. Sciences* **200**, 1217 [1935], haben diesen Aldehyd aus Phenyl-äthenyl-glykol durch Wasserabspaltung unter molekularer Umlagerung erhalten. Sdp.₁₅ 117°. Schmp. des Semicarbazons 201°.

Berichtigung.

Jahrg. 71 [1938], Heft 3, S. 579, 12. Zeile von oben lies „kaum“ statt „klar“.