

145. Abbau des 1,8-Diphenyl-octa-tetraens zum 7-Phenyl-heptatrienal-(1)

von P. Karrer und H. Obst.

(28. VIII. 39.)

Im Anschluss an unsere Arbeiten über den stufenweisen oxydativen Abbau von Carotinoiden mit Permanganat haben wir auch ein synthetisches Diphenyl-polyen in grössere Spaltstücke überzuführen versucht. Die Diphenyl-polyene werden von Kaliumpermanganat viel schwerer als die natürlichen Carotinoide angegriffen. Bei bicarbonatalkalischer Reaktion war die Einwirkung des Permanganats unter Bedingungen, wie wir sie früher beim Carotinoidabbau wählten, unvollständig und es gelang uns auch nicht, aus den oxydierten Anteilen grössere Spaltstücke zu fassen. Besser wurden die Ergebnisse, als wir 1,8-Diphenyl-octatetraen mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung abbauten.

Beim Einhalten der im experimentellen Teil beschriebenen Reaktionsbedingungen wird 1,8-Diphenyl-octa-tetraen zu Benzaldehyd und 7-Phenyl-heptatrienal-(1) oxydiert; die Spaltung erfolgt somit an der dem Benzolkern benachbarten Doppelbindung:



Das 7-Phenyl-heptatrienal-(1) findet sich in der Literatur wiederholt erwähnt. *Engelberg*¹⁾ erhielt es in krystallisierter Form vom Smp. 96°, *Vorländer*²⁾ nur in flüssigem Zustand, *Kuhn* und *Winterstein*³⁾ mit Smp. 94°. Unser, durch Abbau gewonnenes Präparat schmolz viel höher, nämlich bei 112,5—113°, das Oxim bei 186—187°. Die früher beschriebenen Präparate waren daher entweder nicht einheitlich oder waren stereoisomere Formen unseres Aldehyds. Dass es sich bei letzterem um die trans, trans, trans-Form handelt, kann nach der Darstellungsmethode wohl als sicher betrachtet werden.

Experimenteller Teil.

Portionen von je 100 mg Diphenyl-octa-tetraen werden in 40 cm³ Chloroform gelöst. Diese Lösung schüttelt man in einer Stöpselflasche mit 50 cm³ einer wässrigen Permanganatlösung,

¹⁾ Diss. Berlin 1914.

²⁾ B. **53**, 1284 (1925); **62**, 541 (1929).

³⁾ Helv. **11**, 87 (1928).

die 5 g KMnO_4 in 1000 cm^3 0,5-n. Schwefelsäure enthält. Im ganzen werden 6 g Diphenyl-octa-tetraen, d. h. 60 Einzelportionen verarbeitet. Nach $1\frac{1}{2}$ Stunden Schüttelzeit ist das Permanganat verbraucht. Man saugt den Mangandioxydschlamm ab und trennt im Scheidetrichter die Chloroformschicht von der wässerigen Lösung. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms verbleibt ein dunkel rotbraunes Öl, das von geringen Mengen fester Bestandteile durchsetzt ist. Es zeigt starken Benzaldehydgeruch.

Dieses Oxydationsprodukt wird zunächst 4mal mit je 50 cm^3 Petroläther und dann 5mal mit je 50 cm^3 Ligroin ausgekocht. Sowohl aus dem Petroläther- wie aus dem Ligroinauszug können durch Einengen Krystallfraktionen erhalten werden. Die Mutterlauge aus dem Ligroinauszug hinterlässt nach dem Verdampfen des Lösungsmittels einen schwarzen schmierigen Rückstand. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels der Mutterlauge aus dem Petrolätherauszug verbleibt ca. 1 cm^3 eines rotbraunen Öls, das der fraktionierten Destillation unterworfen wird. Unter 13 mm Druck destilliert bei ca. 65° eine farblose Flüssigkeit über, die durch das Semicarbazon als Benzaldehyd charakterisiert werden kann.

Die vorerwähnten Krystallisate werden gemeinsam 2mal aus Ligroin umkrystallisiert, wobei ca. 500 mg einer nicht einheitlichen, rot-gelb gefärbten Substanz erhalten werden. Diese haben wir im Hochvakuum bei 0,05 mm Druck der Sublimation unterworfen. Nach ca. 30 Stunden hatten sich 340 mg eines gelben Sublimats gebildet, das 2mal aus Ligroin umkrystallisiert worden ist.

Das so gewonnene 7-Phenyl-heptatrienal-(1) bildet gelbe Krystalle. Smp. $112,5\text{—}113^\circ$. Ausbeute 270 mg.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}$	Ber. C 84,74	H 6,57%
	Gef. „ 84,57	„ 6,52%

Aus 100 mg des 7-Phenyl-heptatrienals wurde in üblicher Weise in alkoholischer Lösung das Oxim bereitet. Dieses bildet dunkelgelbe, glänzende Schuppen. Smp. $186\text{—}187^\circ$ unter Zersetzung.

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ON}$	Ber. C 78,35	H 6,58	N 7,03%
	Gef. „ 78,55	„ 6,39	„ 6,99%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.