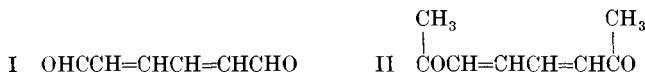


132. Muconsäuredialdehyd und Octadien-(3,5)-dion-(2,7)

von P. Karrer, C. H. Eugster¹⁾ und S. Perl¹⁾.

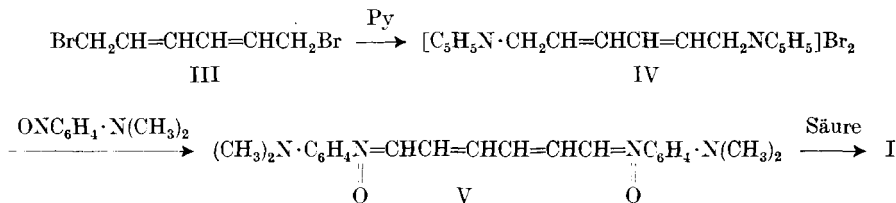
(16. III. 49.)

Für Synthesen auf dem Polyengebiet sind der Muconsäuredialdehyd (I) und das Octadien-(3,5)-dion-(2,7) (II) interessante Substanzen. Beide waren bisher unbekannt.



Es ist uns gelungen, beide in schön krystallisierter Form herzustellen.

Muconsäure-dialdehyd erhielten wir ausgehend von 1,6-Dibromhexadien-(2,4) (III), für das wir kürzlich²⁾ ein verhältnismässig einfaches Darstellungsverfahren ausgearbeitet hatten. Er wurde daraus nach der Methode von Kröhnke³⁾ über das Dipyridiniumsalz IV und das Di-nitron V in bescheidenen Ausbeuten, aber leicht rein erhalten.



Muconsäuredialdehyd krystallisiert in feinen, sehr hellgelblichen Nadelchen, die bei 117° schmelzen. Er zeichnet sich durch sehr grosse Reaktionsfähigkeit aus; über Umsetzungen mit der Verbindung soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden. Das Absorptionsspektrum des Dialdehyds zeigt in Alkohol ein Absorptionsmaximum bei 269 m μ .

Octadien-(3,5)-dion-(2,7) lässt sich aus Glyoxal und Acetessigsäure gewinnen. Es entsteht aber nur unter ganz bestimmten Arbeitsbedingungen, die wir in einer späteren Abhandlung beschreiben wollen. Octadien-(3,5)-dion-(2,7) ist eine beständige, krystallisierte Substanz vom Smp. 126–126,5° (in geschlossener Kapillare). Die Krystalle sind fast weiss mit einem schwachen Stich ins Gelbliche.

¹⁾ Der Muconsäuredialdehyd wurde von S. Perl, das Octadien-(3,5)-dion-(2,7) von C. H. Eugster dargestellt.

²⁾ P. Karrer und W. Ringli, Helv. **30**, 863, 1771 (1947); P. Karrer und P. Schneider, Helv. **31**, 395 (1948).

³⁾ B. **71**, 2583 (1938); B. **72**, 440 (1939).

Schmelze und konzentrierte Lösung der Substanz erscheinen aber deutlich gelb. Das Diketon lässt sich im Vakuum leicht und ohne Zersetzung sublimieren. Unter 0,05 mm Druck beginnt die Sublimation schon bei 50° Luftbad; wenn man rascher erwärmt, geht die Hauptmenge bei etwa 90° (Bad) als hellgelbes, rasch erstarrendes Öl über.

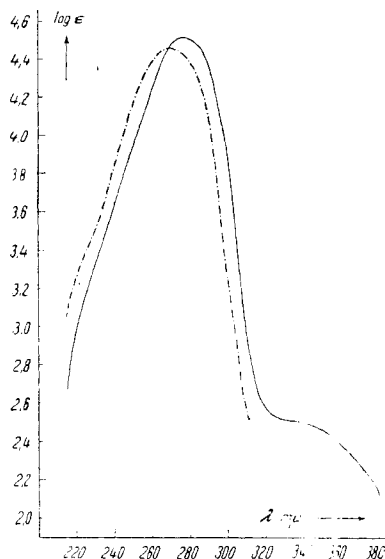


Fig. 1.

- Absorptionsspektrum des Hexadiendialdehyds.
 $c = 7,41 \cdot 10^{-5}$ m. in Alkohol.
- Absorptionsspektrum von Oktadien-(3,5)-dion-(2,7)
 in Alkohol.

Die Krystalle lösen sich in kaltem Äther schwer, leichter in heissem, besonders unter Druck. Gut bis sehr gut löst sich die Verbindung ferner in Aceton, Benzol, Methanol, Äthanol, Chloroform, Essigester, Pyridin, schwer in Petroläther, gar nicht in Wasser. Meist erhält man die Substanz in rhombenförmigen Blättchen, die oft zu ganzen Büscheln vereinigt sind. Wir haben sie ferner durch das Semicarbazon, das Oxim und das Absorptionsspektrum charakterisiert. In Alkohol liegt das Absorptionsmaximum bei 276 m μ mit $\log \epsilon$ 4,52, also längerwellig als das der Muconsäure, jedoch etwas kürzerwellig als jenes des Octatrienals. Es scheint also ein ähnlicher Sachverhalt vorzuliegen, wie er bei anderen Polyendiketonen beobachtet worden ist, dass nämlich die zweite Carbonylgruppe den Einfluss der ersten auf das Spektrum nicht merklich verstärkt.

Das Disemicarbazon ist zitronengelb und in den üblichen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich. Es bildet sich sofort beim Zusammen-

geben der Komponenten in 50-proz. Alkohol nach kurzem Erwärmen. Es wird nach Auskochen mit Wasser und Alkohol völlig rein erhalten. Schmelzpunkt im offenen Röhrchen 249°, in evakuierter Kapillare 251°. (Beide auf dem Block bestimmt und nicht korrigiert.)

Das Dioxim ist ebenfalls leicht aus 50-proz. Alkohol erhältlich. Es kristallisiert aus Äthanol in farblosen Körnern. Aus Methanol-Wasser wurde es auch in sehr feinen Nadelchen erhalten. Schmelzpunkt in der evakuierten Kapillare 231° unter Zersetzung und Aufschäumen (Block, uncorr.).

$C_8H_{10}O_2$ (138,2)	Ber. C 69,44	H 7,30%	Gef. C 69,52	H 7,23%
Disemicarbazon $C_{10}H_{16}O_2N_6$ (252,28)	Ber. N 33,31	Gef. N 33,32%		
Dioxim $C_8H_{12}N_2O_2$ (168,19)	Ber. ,, 16,66	Gef. ,, 16,62%		

Experimenteller Teil.

10 g 1,6-Dibromhexadien-(2,4)¹⁾ wurden mit 20 cm³ trockenem Pyridin gemischt und 5 Minuten vorsichtig auf 60° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das entstandene Krystallinat des Dipyridiniumsalzes IV abgenutscht, mit Äther gewaschen und aus Alkohol unter Zusatz von Entfärbungskohle umkrystallisiert. Dieses Dipyridiniumsalz bildet feine, glänzende Blättchen, die bei 211° (unkorr.) schmelzen.

$C_{16}H_{18}N_2Br_2$	Ber. C 48,23	H 4,55	N 7,04%
(398,1)	Gef. ,, 48,46	,, 4,46	,, 6,73%

7 g des Dipyridiniumsalzes IV und 5,6 g p-Nitrosodimethylanilin wurden in 500 cm³ Alkohol gelöst und mit 35 cm³ Natronlauge versetzt, wobei sich die Flüssigkeit erwärmt und rot wurde. Nach einer Stunde verdünnte man mit 200 cm³ Wasser; das Nitron V schied sich als roter Niederschlag aus. Nach mehrstündigem Verweilen des Reaktionsgemisches im Kälteschrank wurde es abgenutscht, mit Alkohol, in dem es äusserst wenig löslich ist, ausgekocht und aus kochendem Chloroform umkrystallisiert. Die Verbindung bildet glänzende, rotviolette Blättchen, die bei 211° schmelzen (unkorr.).

$C_{22}H_{26}O_2N_4$ (378,2)	Ber. C 69,80	H 6,92%	Gef. C 69,61	H 6,74%
------------------------------	--------------	---------	--------------	---------

3,2 g des Nitrons wurden mit 150 cm³ n. Salzsäure und 200 cm³ Äther übergossen und die Mischung eine Stunde geschüttelt. Nach der Trennung der beiden Schichten haben wir die wässrige Phase noch viermal mit Äther ausgezogen, die vereinigten Ätherextrakte mit Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und den krystallinen Rückstand aus Ligroin wiederholt umkrystallisiert. So erhielt man 300 mg, d. h. 32% der Theorie, an Muconsäuredialdehyd in Form feiner, leicht gelblicher Nadelchen. Smp. 117° (unkorr.).

$C_6H_6O_2$ (110,05)	Ber. C 65,42	H 5,47%	Gef. C 65,25	H 5,59%
----------------------	--------------	---------	--------------	---------

Zusammenfassung.

Der bisher unbekannte Muconsäure-dialdehyd und das bisher unbekannt gewesene Octadien-(3,5)-dion-(2,7) werden beschrieben und für die erstere der beiden Verbindungen ein einfaches Darstellungsverfahren angegeben.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Helv. **30**, 863 (1947).