



Fumarsäure-monoaldehyd-äthylester bildet ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Smp. 153°. Muconsäure-monoaldehyd-methylester schmilzt bei 82°.

Die Untersuchung wurde teilweise mit Mitteln ausgeführt, welche uns aus den Arbeitsbeschaffungskrediten des Bundes zur Verfügung gestellt worden sind, wofür wir verbindlichst danken.

### Experimenteller Teil.

#### Fumarsäure-monoaldehyd-äthylester.

7,0 g  $\gamma$ -Bromcrotonsäure-methylester (I) wurden unter Kühlung mit 20 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Pyridin vermischt. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich und wurde rot. Durch Zusatz von Äther fällte man das gebildete Pyridiniumsalz II aus und wusch es wiederholt mit Äther; dabei blieb es ölig. Nach der Entfernung des Äthers wurden die erhaltenen 9,85 g des Pyridiniumsalzes zusammen mit 5,8 g p-Nitroso-dimethylanilin in 75 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und 38,6 cm<sup>3</sup> n.Natronlauge zugesetzt. Die Flüssigkeit erwärmte sich leicht. Nach einer Stunde verdünnte man sie mit 1 l Wasser. Nach mehrstündiger Aufbewahrung im Eisschrank war das Nitron III auskristallisiert. Wir haben es durch Chromatographieren aus Benzollösung an einer 5 cm langen Schicht Aluminiumoxyd gereinigt.

Ber. N 11,20% Gef. N 11,42%

12,2 g dieses Nitrons wurden mit 120 cm<sup>3</sup> 6-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Gegenwart von 240 cm<sup>3</sup> Äther zersetzt und das Gemisch 1 Stunde gerührt. Nach der Abtrennung der Ätherschicht hat man die wässrige Phase noch mehrmals ausgeäthert, die vereinigten Ätherauszüge mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das zurückgebliebene Öl destillierte unter 16 mm Druck bei 74° (Claisen-Kolben). Ausbeute 1,6 g. Wie die Analyse zeigte, handelt es sich um den Fumarsäure-monoaldehyd-äthylester (offenbar durch Umesterung aus dem Methylester bei der Bildung des Nitrons entstanden).

Der bei Zimmertemperatur flüssige Fumarsäure-monoaldehyd-äthylester bildet ein schwer lösliches, gut kristallisiertes 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Smp. 153°.

C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	Ber. C 46,75	H 3,89	N 18,18	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 14,61%
	Gef. ,, 46,61	„ 3,72	„ 18,30	„ 13,60%

#### Synthese der trans-Muconsäure (V).

3 g Fumarsäurealdehyd-äthylester, 3 g Malonsäure und 3 cm<sup>3</sup> Pyridin wurden 3 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt, wobei CO<sub>2</sub> entwich. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches hat man dieses mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich eine kristalline Substanz ausschied, die man abnutzte und mit Wasser auswusch; eine weitere Menge liess sich aus der Mutterlauge durch Äther extrahieren. Die zweimal aus Alkohol umkristallisierte und im Vakuum sublimierte Substanz schmolz bei 146° und war nach der Analyse der Muconsäure-monoäthylester. Ausbeute 2 g.

C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 56,44	H 5,93	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 26,47%
(170,08)	Gef. ,, 56,62	„ 5,76	„ 26,56%

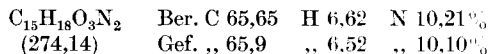
Zur Verseifung hat man 80 mg des Muconsäure-monoesters mit 1 cm<sup>3</sup> 20-proz. methanolischer Kalilauge während 30 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt, die Flüssigkeit nach dem Abkühlen angesäuert, den ausgefallenen Niederschlag abgenutsetzt, im Vakuum sublimiert und aus viel Alkohol umkristallisiert. Smp. 292° unter Zersetzung. Ausbeute 55 mg.

C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (142,04)	Ber. C 50,70	H 4,25%	Gef. C 50,70	H 4,19%
---	--------------	---------	--------------	---------

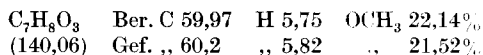
## Muconsäure-monoaldehyd-methylester (IX).

4,2 g  $\epsilon$ -Bromsorbinsäure-methylester (VI) wurden mit 20 cm<sup>3</sup> trockenem Pyridin vermischt, wobei leichte Erwärmung erfolgte und sich im Reaktionsgemisch eine kristalline Substanz, das Pyridiniumsalz VII, ausschied. Es wurde nach Zusatz von Äther abgenutscht, mit Äther gewaschen und aus Alkohol-Äther-Gemisch umkrystallisiert.

Zur Überführung in das Nitron wurden 4,6 g dieses Salzes zusammen mit 2,4 g p-Nitrosodimethylanilin in 65 cm<sup>3</sup> Äthylalkohol gelöst, 15,8 cm<sup>3</sup> n. Natronlauge zugesetzt und die Mischung 3 Stunden stehengelassen. Darauf hat man sie mit 165 cm<sup>3</sup> Wasser verdünnt und 12 Stunden im Eisschrank aufbewahrt. Das ausgefallene Nitron VIII (3,5 g) wurde abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert.



Die Zersetzung des Nitrons geschah durch Zugabe von 50 cm<sup>3</sup> 6-n. Schwefelsäure zu der Aufschlammung von 3,5 g Nitron in 20 cm<sup>3</sup> Wasser und 200 cm<sup>3</sup> Äther. Die Mischung wurde stark gerührt, hierauf die Ätherschicht abgetrennt und die wässrige Phase noch 6mal mit je 50 cm<sup>3</sup> Äther ausgezogen. Die verminderten Ätherextrakte hinterliessen nach dem Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels den Muconsäure-monoaldehyd-methylester (IX) als kristalline Substanz, die man aus einer Mischung von Äther und Petroläther umkrystallisierte. Smp. 82°. Ausbente 1,5 g.

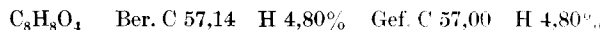


## Hexatrien-1,6-dicarbonsäure (X).

Das Gemisch von 0,8 g Muconsäure-monoaldehyd-methylester, 1,0 g Malonsäure, 1,0 g Pyridin und einigen Tropfen Piperidin wurde 3  $\frac{1}{2}$  Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, wobei CO<sub>2</sub> entwich. Bei der Abkühlung schied sich eine kristalline Masse ab; diese wurde abgenutscht und mit etwas Äther gewaschen. Dann wurde mit angesäuertem Wasser behandelt, um evtl. gebildetes Pyridinsalz zu zersetzen. Nach dem Neutralwaschen mit Wasser und Trocknen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wurde die Verbindung unter 0,05 mm Druck sublimiert und hierauf aus Methanol umkrystallisiert. Aus der pyridinhaltigen Mutterlauge konnten durch Ansäuern und Ausäthern noch weitere Mengen erhalten werden. Die Substanz, der Hexatrien-1,6-dicarbonsäure-monomethylester (IX) schmolz, nach vorübergehendem Erweichen von 192° an, bei ca. 250°.



100 mg dieses Esters haben wir mit 1 cm<sup>3</sup> 20-proz. Kalilauge und 1 cm<sup>3</sup> Methanol zur Verseifung 2  $\frac{1}{2}$  Stunden am Rückflusskühler erhitzt, wobei allmählich Lösung erfolgte. Nach dem Abkühlen wurde mit Salzsäure angesäuert und die ausgefallte Hexatrien-1,6-dicarbonsäure (X) nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert.



## Zusammenfassung.

Aus  $\gamma$ -Bromcrotonsäure-methylester wurde über das Pyridiniumsalz und ein Nitron der Fumarsäure-monoaldehyd-äthylester und aus letzterem trans-Muconsäure synthetisiert. In ähnlicher Weise erhielt man aus  $\epsilon$ -Bromsorbinsäure-methylester den Muconsäure-monoaldehyd-methylester und die Hexatrien-1,6-dicarbonsäure.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.