

4. Zur Kenntnis der Zucker-osazone.

4. Mitteilung¹⁾.

Anhydro-Derivate der Tagatose- bzw. Sorbose-phenylosazone und -phenylosotriazole

von E. Schreier, G. Stöhr und E. Hardegger.

(4. XI. 53.)

Das aus D-Galactose hergestellte D-Tagatose-phenylosazon (I) $C_{18}H_{22}O_4N_4$ wurde von O. Diels und Mitarb.²⁾ durch Erwärmen in Methanol mit einer Spur Schwefelsäure in ein Mono-anhydro-Derivat $C_{18}H_{20}O_3N_4$ umgewandelt. Dieses Anhydro-Derivat $C_{18}H_{20}O_3N_4$ ist nach E. G. V. Percival³⁾ identisch mit dem aus 3,6-Anhydro-D-galactose und Phenylhydrazin hergestellten 3,6-Anhydro-D-tagatose-phenylosazon (II)⁴⁾. Dieser Befund steht mit unseren früheren Untersuchungen⁵⁾ über die Wasserabspaltung nach Diels aus D-Psicose- bzw. D-Fructose-phenylosazon – die überwiegend zum 3,6-Anhydro-D-psicose-osazon führt – in bester Übereinstimmung.

Bei der Wasserabspaltung aus dem Osazon I besteht die Möglichkeit, dass infolge teilweiser, bzw. zeitweiser Aufhebung der Asymmetrie am C-Atom 3 neben dem 3,6-Anhydro-D-tagatose-osazon (II) das am C-3 epimere, d. h. das am C-3 konfiguratив zu II entgegengesetzte⁶⁾ 3,6-Anhydro-D-sorbose-phenylosazon (III) auftritt. Unter den im experimentellen Teil beschriebenen Versuchsbedingungen ist die 3,6-Anhydro-D-tagatose-Konfiguration gegenüber der 3,6-Anhydro-D-sorbose-Konfiguration bevorzugt.

Bei der Chromatographie von Mutterlaugen aus der Herstellung des Anhydro-D-tagatose-osazons (II) ist es in der Tat gelungen, eine neue Verbindung von der Bruttozusammensetzung der Hexose-phenylosazone ($C_{18}H_{22}O_4N_4$) und vom Smp. 202–203° zu isolieren, die sich nach Smp. bzw. Mischprobe von den 4 bekannten Hexose-phenylosazonen der D-Reihe als verschieden erwies. Die geringe Substanzmenge erlaubte keine genauere Untersuchung der neuen Verbindung

¹⁾ 3. Mitt., Helv. **35**, 993 (1952).

²⁾ O. Diels, R. Meyer & O. Onnen, A. **525**, 94 (1936); O. Diels & R. Meyer, A. **519**, 157 (1935).

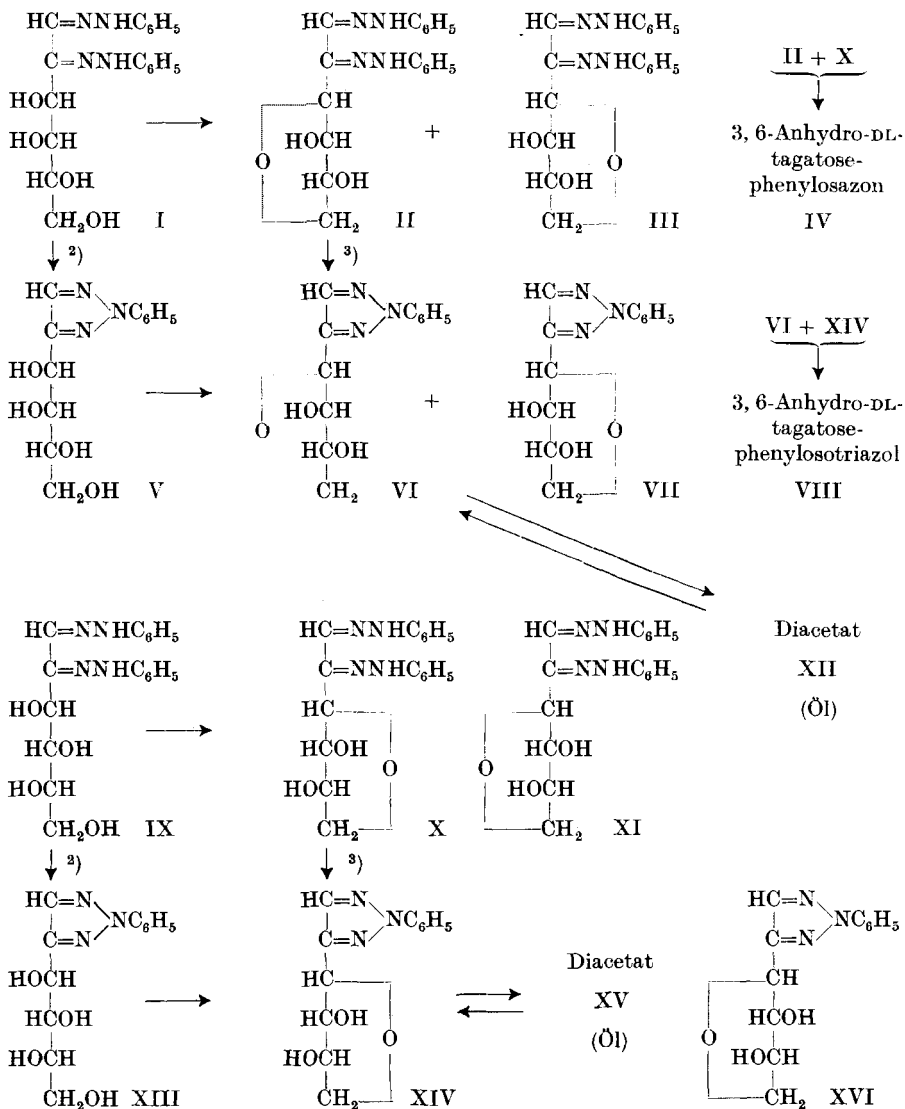
³⁾ Soc. **1945**, 783.

⁴⁾ Vgl. z. B. H. Ohle & H. Thiel, B. **66**, 525 (1933); W. N. Haworth, J. Jackson & F. Smith, Soc. **1940**, 620.

⁵⁾ E. Hardegger & E. Schreier, Helv. **35**, 232 (1952); H. El Khadem, E. Schreier, G. Stöhr & E. Hardegger, Helv. **35**, 993 (1952).

⁶⁾ S. Bayne, Soc. **1952**, 4993, schreibt die Konfigurationsänderung am C-3 irrtümlicherweise einer Walden'schen Umkehrung zu.

$C_{18}H_{22}O_4N_4$, doch bestehen gute Gründe, das Präparat als Monohydrat¹⁾ des noch unbekanntes 3,6-Anhydro-D-sorbose-phenylosazon (III) zu bezeichnen.



Die Einwirkung von Kupfersulfat auf das Anhydro-D-tagatose-osazon (II) führte erwartungsgemäss und in Übereinstimmung mit der

¹⁾ Die Anhydro-osazone bilden z.T. sehr stabile Hydrate. Vgl. dazu *O. Diels, R. Meyer & O. Onnen, A. 525, 94 (1936); E. G. V. Percival, Soc. 1945, 119.*

²⁾ Vgl. *S. Bayne, Soc. 1952, 4993.*

³⁾ *W. T. Haskins, R. M. Hann & C. S. Hudson, Am. Soc. 67, 939 (1945).*

kürzlich publizierten Arbeit von *S. Bayne*¹⁾ zum reinen Anhydro-D-tagatose-phenylosotriazol (VI). Das Anhydro-triazol VI entsteht auch als Hauptprodukt aus D-Tagatose-phenylosotriazol beim Kochen mit Methanol und Schwefelsäure neben dem bisher noch unbekanntem 3,6-Anhydro-D-sorbose-phenylosotriazol (VII). Die Anhydro-triazole VI und VII konnten durch Chromatographie an Aluminiumoxyd voneinander getrennt werden.

Die Durchführung der vorstehend beschriebenen Umsetzungen mit dem L-Sorbose-phenylosazon (IX) bzw. dem L-Sorbose-phenylosotriazol (XIII) ergab das 3,6-Anhydro-L-tagatose-phenylosazon (X) bzw. -phenylosotriazol (XIV). Die als Nebenprodukte in untergeordneten Mengen zu erwartenden 3,6-Anhydro-L-sorbose-Derivate XI bzw. XVI wurden nicht isoliert.

Die Diacetate XII und XV, sowie die Ditosylate der Anhydro-triazole VI bzw. XIV konnten nicht kristallisiert erhalten werden.

Das Anhydro-L-tagatose-osazon (X) weist denselben Smp. und eine gleich grosse, aber im Vorzeichen entgegengesetzte optische Drehung auf wie das Anhydro-D-osazon II, dessen Konstitution gesichert ist. Dass die beiden Verbindungen X und II optische Antipoden darstellen, konnte bewiesen werden mit der Herstellung des 3,6-Anhydro-DL-tagatose-phenylosazons (IV), welches auf Grund der Mischproben mit II bzw. X ein Racemat darstellt.

Die 3,6-Anhydro-tagatose-triazole VI und XIV verhielten sich ebenfalls wie Antipoden und lieferten das Racemat VIII, womit die Richtigkeit der Konstitution des Anhydro-triazols XIV und erneut jene des Anhydro-osazons X erwiesen ist.

Wir danken der *Rockefeller Foundation* in New York für die Unterstützung dieser Arbeit. *E. Schreier* dankt für ein Stipendium aus dem *Schweizerischen Nationalfonds*.

Experimenteller Teil²⁾.

3,6-Anhydro-D-tagatose-phenylosazon (II) und (?) 3,6-Anhydro-D-sorbose-phenylosazon (III) aus D-Tagatose-phenylosazon (I). 50 g D-Tagatose-phenylosazon (I) vom Smp. 187–188° wurden mit 1,2 l Alkohol und 2,8 cm³ 20-proz. Schwefelsäure 10 Std. am Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Mischung filtriert und das Filtrat auf ca. 200 cm³ eingeengt. Über Nacht kristallisierten 34 g Anhydro-osazon II vom Smp. 211–212°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol Smp. 220–221°³⁾; Zersetzung erst nach dem Schmelzen. Das Analysenpräparat wurde 24 Std. bei 20° im Hochvakuum getrocknet.

3,660 mg Subst. gaben 8,484 mg CO₂ und 1,904 mg H₂O

3,725 mg Subst. gaben 0,570 cm³ N₂ (23°; 710 mm)

C₁₈H₂₀O₃N₄ Ber. C 63,51 H 5,92 N 16,46%

Gef. „ 63,26 „ 5,82 „ 16,48%

$[\alpha]_D = +68^\circ$ (c = 0,3 in Methanol)²⁾

¹⁾ Vgl. *S. Bayne*, Soc. **1952**, 4993.

²⁾ Alle Smp. sind korrigiert.

³⁾ *S. Bayne*, Soc. **1952**, 4993, findet Smp. 214–216° und $[\alpha]_D = +56^\circ$ (c = 0,5 in Methanol).

Ein Kristallisat (300 mg) vom Smp. 198—202° aus den Mutterlaugen wurde in 1 l Benzol-Äther (1:1) gelöst an 60 g Silicagel chromatographiert. Das Äther-Eluat (190 mg) schmolz bei 220—221° und war identisch mit II. Mit Äther-Methanol wurde ein Präparat (15 mg III) vom Smp. 202—203° eluiert, das mit 3,6-Anhydro-D-tagatose-phenylosazon (II), D-Tagatose-osazon (I) und D-Fructose-phenylosazon in der Mischprobe eine deutliche Smp.-Erniedrigung zeigte. Das Analysenpräparat wurde 68 Std. bei 20° im Hochvakuum getrocknet.

3,118 mg Subst. gaben 6,960 mg CO₂ und 1,679 mg H₂O

C₁₈H₂₀O₃N₄.H₂O Ber. C 60,32 H 6,19% Gef. C 60,92 H 6,03%

3,6-Anhydro-D-tagatose-phenylosotriazol (VI aus II). Im Verlaufe einer halben Std. wurden 34 g 3,6-Anhydro-D-tagatose-phenylosazon (II) portionenweise zu einer siedenden Lösung von 34 g Kupfersulfat-pentahydrat in 1 l Wasser gegeben. Nach 6-stündigem Kochen war kein festes Osazon II mehr vorhanden. Die Mischung wurde vom unlöslichen kupferhaltigen Niederschlag abfiltriert, im Wasserstrahlvakuum auf 300 cm³ eingengt und dann mehrmals mit insgesamt 1,6 l Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroform-Auszüge wurden zur Trockene eingedampft und der Rückstand (14,8 g) mehrmals mit je 200 cm³ Benzol heiss extrahiert. Aus den benzolischen Lösungen wurden 8 g reines 3,6-Anhydro-D-tagatose-phenylosotriazol (VI) isoliert, das aus Aceton-Petroläther umkristallisiert, bei 102—103° schmolz. Das Präparat VI zeigte in der Mischprobe mit 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazol (Smp. 102—103°; [α]_D = -37° in Chloroform, [α]_D = -106°, c = 1,5 in Pyridin) eine deutliche Smp.-Erniedrigung.

Das Analysenpräparat wurde zweimal im Hochvakuum bei 125° destilliert.

3,757 mg Subst. gaben 8,018 mg CO₂ und 1,784 mg H₂O

3,064 mg Subst. gaben 0,480 cm³ N₂ (21°; 710 mm)

C₁₂H₁₃O₃N₃ Ber. C 58,29 H 5,30 N 17,00%

Gef. „ 58,24 „ 5,31 „ 17,00%

[α]_D = +38° (c = 0,5 in Chloroform)

[α]_D = -4,2° (c = 2 in Pyridin)¹⁾

3,6-Anhydro-D-tagatose-phenylosotriazol (VI) und 3,6-Anhydro-D-sorbose-phenylosotriazol (VII) aus V. Zur Lösung von 5 g D-Tagatose-phenylosotriazol (V) in 15 cm³ Methanol wurde eine Lösung von 4 cm³ konz. H₂SO₄, 2 cm³ Wasser und 15 cm³ Methanol gegeben. Die Mischung wurde 6 Std. am Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurden 10 cm³ Wasser zugegeben und das Methanol im Vakuum weitgehend entfernt. Die wässrige Lösung wurde mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt.

Nach dem Verjagen des Chloroforms blieb ein krist. Rückstand (1,8 g), der nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol-Benzol und Chloroform bei 102—103° schmolz; Misch-Smp. mit 3,6-Anhydro-D-tagatose-osotriazol VI aus II ebenso.

Zur Analyse wurde eine Probe des Präparates VI im Hochvakuum bei 130—140° destilliert.

3,779 mg Subst. gaben 8,084 mg CO₂ und 1,805 mg H₂O

3,279 mg Subst. gaben 0,506 cm³ N₂ (25°; 735 mm)

C₁₂H₁₃O₃N₃ Ber. C 58,29 H 5,30 N 17,00%

Gef. „ 58,38 „ 5,35 „ 17,09%

[α]_D = +37° (c = 0,8 in Chloroform)

Die oben erwähnte, mit Chloroform extrahierte wässrige Lösung wurde mit 14 g BaCO₃ versetzt, aufgekocht, durch Celite filtriert und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand, der anorganische Salze enthielt, wurde mit heissem Dioxan extrahiert. Nach dem Entfernen des Dioxans blieb ein Rückstand (2,2 g), der bei 150—160° im Hochvakuum destilliert wurde. Das Destillat (1,8 g) wurde in wenig Äther-Chloroform (2:1) gelöst und an Aluminiumoxyd der Aktivität II chromatographiert. Mit Äther-Chloroform wurden ca. 250 mg rohes 3,6-Anhydro-D-sorbose-phenylosotriazol (VII) eluiert. Chloroform-Methanol eluierte reines 3,6-Anhydro-D-tagatose-phenylosotriazol (VI), Methanol eluierte noch ca. 0,1 g unverändertes Ausgangsmaterial V.

¹⁾ S. Bayne (l. c.) findet [α]_D = -6,0° (c = 0,8 in Pyridin).

Das rohe Anhydro-D-sorbose-triazol (VII) wurde mehrmals aus Chloroform-Benzol und Methanol-Benzol bis zum konstanten Smp. von 108–109° umkristallisiert und zur Analyse 20 Std. bei 60° im Hochvakuum getrocknet.

2,530; 3,613 mg Subst. gaben 5,394; 7,703 mg CO₂ und 1,201; 1,682 mg H₂O
2,938 mg Subst. gaben 0,447 cm³ N₂ (26°; 729 mm)

C₁₂H₁₃O₃N₃ Ber. C 58,29 H 5,30 N 17,00%
Gef. „ 58,18; 58,18 „ 5,31; 5,21 „ 16,72%

$[\alpha]_D = +40^\circ$ (c = 0,8 in Chloroform)

In der Mischprobe von VII mit 3,6-Anhydro-D-tagatose-triazol (VI) und mit D-Tagatose-triazol (V) wurden starke Smp.-Erniedrigungen beobachtet.

Diacetat XII aus VI. 120 mg 3,6-Anhydro-D-tagatose-phenylosotriazol (VI) wurden in 1 cm³ Pyridin gelöst und nach Zugabe von 0,5 cm³ Acetanhydrid 24 Std. bei 20° gehalten. Das zur Analyse im Hochvakuum bei 140–160° destillierte Diacetat XII konnte nicht kristallisiert werden.

4,488 mg Subst. gaben 9,543 mg CO₂ und 2,121 mg H₂O
3,240 mg Subst. gaben 0,382 cm³ N₂ (27°; 727 mm)

C₁₆H₁₇O₅N₃ Ber. C 58,00 H 5,17 N 12,68%
Gef. „ 58,03 „ 5,29 „ 12,83%

Verseifung von XII zu VI. 70 mg Diacetat XII wurden in 5 cm³ Methanol mit 0,75 cm³ 1-n. NaOH 20 Min. gekocht. Die abgekühlte Lösung wurde durch 3 cm³ Kationenaustauscher Wofatit KS filtriert und zur Trockene eingedampft. Der Rückstand (52 mg) schmolz nach dem Umkristallisieren aus Aceton-Petroläther bei 102–103° ($[\alpha]_D = +37,5^\circ$ in Chloroform) und zeigte in der Mischprobe mit Anhydro-triazol VI keine Smp.-Erniedrigung.

Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 120–130° destilliert.

3,419 mg Subst. gaben 9,229 mg CO₂ und 2,048 mg H₂O

C₁₂H₁₃O₃N₃ Ber. C 58,29 H 5,30% Gef. C 58,31 H 5,31%

3,6-Anhydro-L-tagatose-phenylosazon (X) aus L-Sorbose-phenylosazon (IX). Die Herstellung des Anhydro-L-osazons X aus 3 g L-Sorbose-phenylosazon (IX) erfolgte analog der für das Anhydro-D-osazon II gegebenen Vorschrift. Das Rohprodukt (1,3 g) schmolz bei 210–211° (Zers. nach dem Schmelzen); beim Umkristallisieren aus Methanol stieg der Smp. auf 220–221°. In der Mischprobe mit 3,6-Anhydro-D-tagatose-phenylosazon vom Smp. 220–221° wurde eine Smp.-Erniedrigung von 12–15° beobachtet.

Das aus Methanol umkristallisierte 3,6-Anhydro-L-tagatose-phenylosazon wurde zur Analyse 48 Std. im Hochvakuum bei 20° getrocknet.

3,674 mg Subst. gaben 8,536 mg CO₂ und 1,895 mg H₂O

3,310 mg Subst. gaben 0,499 cm³ N₂ (23°; 725 mm)

C₁₈H₂₀O₃N₄ Ber. C 63,51 H 5,92 N 16,46%
Gef. „ 63,42 „ 5,77 „ 16,58%

$[\alpha]_D = -64^\circ$ (c = 0,3 in Methanol)

3,6-Anhydro-DL-tagatose-phenylosazon (IV aus II + X). Je 50 mg 3,6-Anhydro-D- und 3,6-Anhydro-L-tagatose-phenylosazon (II bzw. X) wurden in 4 cm³ Methanol heiss gelöst. Beim Abkühlen der Lösung kristallisierte 3,6-Anhydro-DL-tagatose-phenylosazon (IV) vom Smp. 197–198°. Das Präparat schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol und Alkohol bei 198–199°. Die Mischprobe mit 10% 3,6-Anhydro-D-(II) bzw. 3,6-Anhydro-L-tagatose-osazon (X) schmolz bei 195–196°.

3,6-Anhydro-L-tagatose-phenylosotriazol (XIV aus XIII). 500 mg L-Sorbose-phenylosotriazol (XIII) vom Smp. 162–163° wurden mit 10 cm³ Methanol, 2,5 cm³ konz. H₂SO₄ und 1,5 cm³ 4-n. H₂SO₄ 6 Std. am Rückfluss gekocht. Nach Zugabe von 10 cm³ Wasser wurde das Methanol abgedampft und aus der wässrigen Mischung das Anhydro-triazol in mehreren Portionen mit total 150 cm³ Chloroform ausgezogen. Das vorerst ölige Anhydro-triazol XIV (175 mg) kristallisierte nach zweimaliger Destillation im Hochvakuum bei 130–140°. Das nochmals aus Aceton-Petroläther umkristallisierte

Präparat (28 mg) schmolz bei 102—103° und erwies sich in der Mischprobe identisch mit dem aus 3,6-Anhydro-L-tagatose-phenylosazon (X) hergestellten Anhydro-triazol. Mit 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazol (Smp. 102—103°; $[\alpha]_D = -37^\circ$ in Chloroform) ergab sich in der Mischprobe eine deutliche Smp.-Erniedrigung.

Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 130—140° destilliert; das kristallisierte Destillat schmolz bei 102—103°.

4,272 mg Subst. gaben 9,136 mg CO₂ und 2,022 mg H₂O

2,942 mg Subst. gaben 0,468 cm³ N₂ (30°; 724 mm)

C₁₂H₁₃O₃N₃ Ber. C 58,29 H 5,30 N 17,00%

Gef. „ 58,38 „ 5,27 „ 17,07%

$[\alpha]_D = -38,5^\circ$ (c = 1,1 in Chloroform)

3,6-Anhydro-DL-tagatose-phenylosotriazol (VIII aus VI + XIV). Je 50 mg 3,6-Anhydro-D- und 3,6-Anhydro-L-tagatose-phenylosotriazol (VI bzw. XIV) wurden in 1 cm³ Methanol gelöst. Aus der eingeengten Lösung kristallisierte 3,6-Anhydro-DL-tagatose-phenylosotriazol (VIII) vom Smp. 73—76°. Das zweimal aus Äther-Petroläther umkristallisierte Präparat VIII schmolz bei 75—76°. Die Mischprobe mit 10% 3,6-Anhydro-D- bzw. 3,6-Anhydro-L-tagatose-phenylosotriazol (VI bzw. XIV) schmolz bei 72—75° bzw. 73—75°.

3,6-Anhydro-L-tagatose-phenylosotriazol (XIV aus X). Zur siedenden Lösung von 20 g Kupfersulfat-pentahydrat in 2 l Wasser wurden 20 g 3,6-Anhydro-L-tagatose-phenylosazon gegeben. Die Suspension wurde 9 Std. gekocht, vom unlöslichen Niederschlag abfiltriert, im Vakuum auf 500 cm³ eingeengt und mehrmals mit insgesamt 2 l Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Chloroforms blieb ein brauner kristallisierter Rückstand (11 g), der in 600 cm³ Benzol gelöst an 300 g neutralem Aluminiumoxyd der Aktivität III chromatographiert wurde. Äther und Chloroform eluierten 7,7 g Anhydro-triazol XIV. Das mehrmals aus Methyläthylketon-Petroläther umkristallisierte Präparat (6,6 g) schmolz bei 102—103° und erwies sich in der Mischprobe als identisch mit dem Anhydro-L-triazol XIV aus XIII.

Das Analysenpräparat wurde bei 120° im Hochvakuum destilliert.

3,744 mg Subst. gaben 7,980 mg CO₂ und 1,781 mg H₂O

3,148 mg Subst. gaben 0,493 cm³ N₂ (27°; 729 mm)

C₁₂H₁₃O₃N₃ Ber. C 58,29 H 5,30 N 17,00%

Gef. „ 58,16 „ 5,32 „ 17,09%

$[\alpha]_D = -40,5^\circ$ (c = 0,16 in Chloroform)

Diacetat XV aus XIV. 100 mg Anhydro-L-triazol XIV wurden in 1 cm³ Pyridin gelöst und mit 0,5 cm³ Acetanhydrid 24 Std. bei 20° gehalten. Zur Analyse wurde das nicht kristallisierte Diacetat XV im Hochvakuum bei 160—165° destilliert.

4,150 mg Subst. gaben 8,836 mg CO₂ und 2,014 mg H₂O

3,010 mg Subst. gaben 0,350 cm³ N₂ (25°; 727 mm)

C₁₆H₁₇O₅N₃ Ber. C 58,00 H 5,17 N 12,68%

Gef. „ 58,11 „ 5,43 „ 12,74%

Verseifung von XV zu XIV. 110 mg Diacetat XV wurden in 8 cm³ Methanol und 1,1 cm³ 1-n. NaOH 15 Min. am Rückfluss gekocht. Die durch 4 cm³ Kationenaustauscher Wofatit KS filtrierte Lösung wurde zur Trockene eingedampft. Der aus Aceton-Petroläther umkristallisierte Rückstand (85 mg) schmolz bei 102—103° ($[\alpha]_D = -36,5^\circ$ in Chloroform) und gab in der Mischprobe mit 3,6-Anhydro-L-triazol XIV keine Smp.-Erniedrigung.

3,748 mg Subst. gaben 7,982 mg CO₂ und 1,757 mg H₂O

3,050 mg Subst. gaben 0,477 cm³ N₂ (26°; 727 mm)

C₁₂H₁₃O₃N₃ Ber. C 58,29 H 5,30 N 17,00%

Gef. „ 58,12 „ 5,25 „ 17,08%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

Zusammenfassung.

Die Abspaltung von 1 Mol Wasser aus Phenyl-osazonen und Phenyl-osotriazolen der Sorbose- und der Tagatose-Reihe führt zu 3,6-Anhydro-Derivaten, deren Konstitution aufgeklärt werden konnte.

Die Anhydro-Derivate besitzen vorwiegend Tagatose-Konfiguration.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

5. Synthese von Δ^2 -Dihydro-muconsäure und von Tetraphenylhexatrien aus *d,l*- β -Oxyadipinsäure

von M. Viscontini und H. Köhler.

(5. XI. 53.)

Mit Hilfe von Magnesium wurde neuerdings eine Methode ausgearbeitet, die es erlaubt, die bis anhin zum Teil schwer zugänglichen β -Ketosäureester leichter darzustellen¹⁾. Diese β -Ketosäureester sind ihrerseits Ausgangsprodukte zur Herstellung von β -Oxysäureestern, die bisher nur durch Reduktion unter sehr energischen Bedingungen zugänglich waren²⁾. So erhielt z. B. R. Richter³⁾ den *d,l*-3-Oxyadipinsäure-1-äthyl-6-methylester (VI), indem er den 3-Keto-adipinsäure-1-äthyl-6-methylester (V) mit H₂ und Pt in Schüttelautoklaven bei 65–70° unter 100 Atm. 17 Std. reduzierte. Solch drastische Bedingungen scheinen nicht immer nötig zu sein. Wir haben aus dem β -Ketosäureester V mit H₂ und Raney-Nickel bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck den β -Oxysäureester VI in quantitativer Ausbeute erhalten.

Wie zu erwarten ist, lassen sich weder der β -Oxysäureester VI noch die freie β -Oxyadipinsäure (I) leicht rein isolieren. Bei der Destillation des Esters erhält man das *d,l*-5-Carbäthoxy-pentanolid-(4,1) (VIII) und bei der Verseifung mit Ba(OH)₂ ein schön kristallisiertes Produkt VII (Smp. 166–167°), das ebenfalls bei der Verseifung des Lactons VIII mit Ba(OH)₂ gebildet wird und die Eigenschaften einer Dihydro-muconsäure besitzt.

Bekanntlich sind vier verschiedene Dihydro-muconsäuren möglich: die Δ^2 -cis-, die Δ^2 -trans-, die Δ^3 -cis- und die Δ^3 -trans-Form. Bisher

¹⁾ M. Viscontini & K. Adank, Helv. **35**, 1342 (1952); M. Viscontini & N. Merckling, Helv. **35**, 2280 (1952).

²⁾ M. Skogh, Acta chem. Scand. **6**, 809 (1952).

³⁾ Helv. **33**, 20 (1950).