

Über die Synthese höherer Polyene*

Von Prof. Dr. RICHARD KUHN,

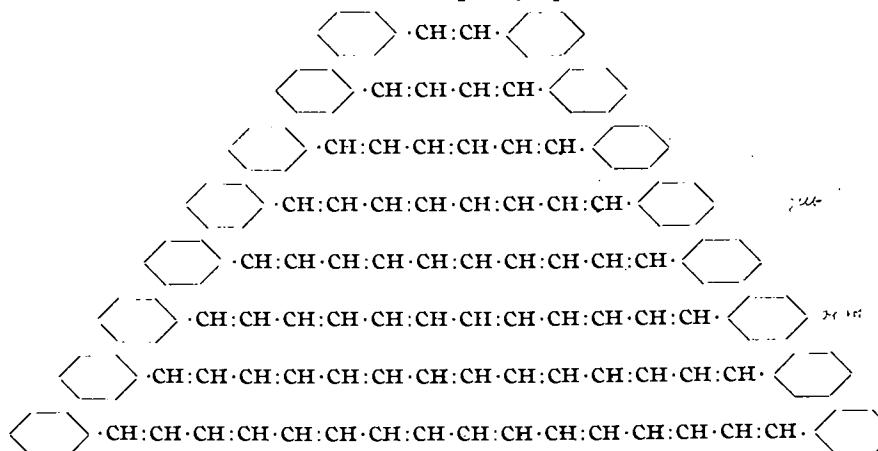
Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Chemische Abteilung, Heidelberg

Eingelegt 24. Juli 1937

Auf der Versammlung der Südwestdeutschen Chemiedozenten in München 1927 habe ich über die von A. Winterstein ausgeführte Synthese einer homologen Reihe farbiger Kohlenwasserstoffe berichtet. Diese Reihe der **Diphenylpolyene**¹⁾ beginnt mit dem Stilben (1). Die Strukturformeln der einzelnen Glieder soll Ihnen Tabelle 1 in die Erinnerung zurückrufen.

Eswar schon seit langem unser Bestreben, diese Reihe noch weiter auszubauen. Allein, es hat sich herausgestellt, daß das seinerzeit aufgefundene Bleioxydverfahren bei etwa 8 konjugierten Doppelbindungen zu versagen beginnt. Wir mußten erkennen, daß es nur dann möglich sein werde, erheblich weiter zu kommen, wenn es gelingt, einen grundsätzlich neuen synthetischen Weg ausfindig zu machen.

Tabelle 1. ω, ω' -Diphenyl-polyene.



Einen solchen hat jetzt, nach 10 Jahren, K. Wallenfels entdeckt. So ist es uns heute möglich, die Polymethinketten zwischen den beiden Benzolkernen noch ganz bedeutend zu verlängern.

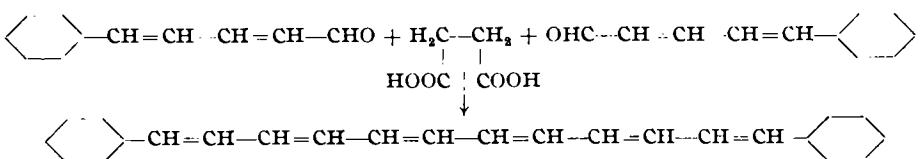
Bevor ich dies im einzelnen schildere, will ich auf neue Bildungsweisen und Darstellungsmethoden für mittlere Diphenylpolyene eingehen, die im Laufe des letzten Jahres gefunden worden sind, und auf die Synthese weiterer Reihen von Polyenen, bei denen die Ketten der konjugierten Doppelbindungen nicht durch Phenyle, sondern durch andersartige Reste (CH₃ und CH₂, CH₃ und CHO, CH₃ und COOH, COOH und COOH) ihren Abschluß finden.

I. H₅C₆ — (CH = CH)_n — C₆H₅ (n = 1,2,3,4,5,6,7,8).

Die verschiedenen Möglichkeiten der Synthese seien erörtert am Beispiel des 1,12-Diphenyl-dodeka-hexens (n = 6). Diesen orangefarbenen Kohlenwasserstoff (6) vom

* Vorgetragen in der Fachgruppe für organische Chemie auf der 50. Hauptversammlung des VDCh in Frankfurt (Main) am 10. Juli 1937. Ergänzt durch Hinweise auf schon veröffentlichte Arbeiten.

Schmp. 267° hat 1927 A. Winterstein¹⁾ erhalten durch Kondensation von 5-Phenyl-pentadienal mit Bernsteinsäure in Gegenwart von Bleioxyd, wobei Eisessig-Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel diente:

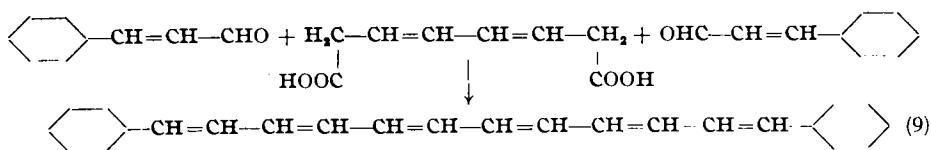


Mit Zimtaldehyd an Stelle von Phenylpentadienal wurde unter denselben Bedingungen das gelbe 1,8-Diphenyl-oktataen (4) erhalten, mit 7-Phenyl-heptaatrienal H₅C₆-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CHO das kupferrote 1,16-Diphenyl-hexadekaoctaen (8). Allgemein liefert dieses Verfahren, wenn Bernsteinsäure als „Mittelstück“ angewandt wird, Kohlenwasserstoffe mit einer paaren Zahl von konjugierten Doppelbindungen. Die Synthese der Diphenylpolyene mit unpaarer Doppelbindungszahl (5, n = 5 und 7, n = 7) gelang durch Ersatz der Bernsteinsäure gegen Dihydromuconsäure HOOC-CH₂-CH=CH-CH₂-COOH.

- (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8)
- (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8)
- (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8)
- (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8)
- (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8)
- (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8)
- (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8)
- (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8)

Es war zu erwarten, daß man mit der Dihydro-Verbindung der Hexatrien-1,6-dicarbonsäure, HOOC-CH₂-CH=CH-CH=CH-CH₂-COOH (9), nach dem Bleioxydverfahren wieder zu paarigen Kohlenwasserstoffen gelangen werde. Solche Dicarbonsäuren waren aber noch unbekannt. Erst die im vergangenen Jahre durchgeföhrte

Synthese (Abschnitt II) hat es ermöglicht, diesen Versuch anzustellen. Ch. Grundmann²⁾ fand, daß die von ihm erhaltene Butadien-1,4-diessigsäure (9) bei der Kondensation mit Zimtaldehyd und Bleioxyd in der Tat 1,12-Diphenyl-dodekahexaen liefert:

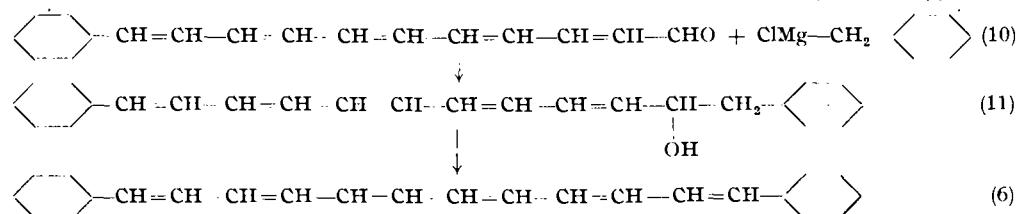


Eine weitere Darstellungsmöglichkeit desselben Kohlenwasserstoffs eröffnete sich, als es zu Beginn dieses Jahres K. Wallenfels³⁾ gelang, durch Kondensation von Zimtaldehyd mit Crotonaldehyd in Gegenwart von Piperidinacetat das orangefarbige 11-Phenyl-undekapentaen-11-H₅C₆-CH=CH-CH=CH=CH=CH=CH=CH=CH=CH=CH=CH=CH=CH=CH=CHO und das tiefrote 15-Phenyl-pentadek-

¹⁾ R. Kuhn u. A. Winterstein, Helv. chim. Acta 11, 87 [1928].
²⁾ R. Kuhn u. Ch. Grundmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 1757 [1936].

³⁾ R. Kuhn u. K. Wallenfels, ebenda 70, 1331 [1937].

heptaenal $\text{H}_5\text{C}_6\text{---CH=CH---CH=CH---CH=CH---CH=CH=CH=CH=CH=CH=CH=CHO}$ zu gewinnen. Aus dem 5fach ungesättigten Aldehyd (10) erhielt er durch Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid in normaler *Grignard*-Reaktion den nicht isolierten Alkohol (11), der unter Abspaltung von Wasser und Ausbildung des durchkonjugierten Systems in 1,12-Diphenyl-dodekahexaen überging:



Die auf den drei verschiedenen Wegen erhaltenen, 6fach ungesättigten Kohlenwasserstoffe (6) haben sich durch den Schmp. (Mischprobe) und durch die Lage ihrer sehr scharfen Absorptionsbanden als identisch erwiesen.

II. $\text{HOOC---(CH=CH)_n---COOH}$ ($n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots, 7$).

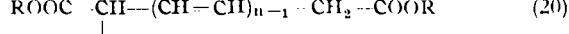
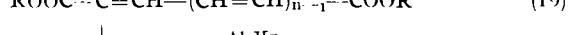
Das höchste, synthetisch bekannte Glied dieser Reihe von Dicarbonsäuren war noch vor 1 Jahre die Muconsäure ($n = 2$). *Ch. Grundmann*⁴⁾ konnte seither, ausgehend von den Monocarbonsäuren $\text{H}_3\text{C---(CH=CH)}_{n-1}\text{---COOH}$ (Abschnitt V) die folgenden symmetrischen Polyendicarbonsäuren bis zum ziegelroten Descrocetin ($n = 7$) darstellen:

Tabelle 2. Polyen- ω, ω' -dicarbonsäuren.

$\text{HOOC---CH---CH---COOH}$	(12)
$\text{HOOC---CH---CH---CH---CH---COOH}$	(13)
$\text{HOOC---CH---CH---CH---CH---CH---CH---COOH}$	(14)
$\text{HOOC---CH---CH---CH---CH---CH---CH---CH---COOH}$	(15)
$\text{HOOC---CH---CH---CH---CH---CH---CII---CH---CII---CH---COOH}$	(16)
$\text{HOOC---CH---CH---CH---CH---CH---CH---CII---CH---CII---CH---COOH}$	(17)
$\text{HOOC---CH}_2\text{---CH---CH---CH---CH---CH---CII---CH---CH---CH---CH}_2\text{---COOH}$	

Der erste Schritt des Verfahrens besteht in der am Beispiel des Crotonsäureesters bereits von *A. Lapworth* und am Sorbinsäureester von *W. Borsche* durchgeführten Kondensation der Ester $\text{H}_3\text{C---(CH=CH)}_{n-1}\text{---COOR}$ mit Oxalester. Als Kondensationsmittel dient Kaliumalkoholat. Merkwürdigerweise gelingt die Reaktion bei den höheren Gliedern nur in Gegenwart von Pyridin.

Die erhaltenen Oxaloester (18) werden mit Essigsäureanhydrid acetyliert und die Acetylverbindungen (19) der Hydrierung mit Aluminiumamalgam unterworfen. Dabei werden der erweiterten *Theileschen* Regel entsprechend 2 H-Atome an die Enden des konjugierten Systems der Doppelbindungen addiert (20). Der letzte Schritt ist die Abspaltung von Essigsäure (CH_3COO und H aus ω, ω' -Stellung!) durch wässrige oder alkoholische Lauge. Mit methylalkoholischer Lauge erhält man die Polyendicarbonsäure als Dimethylester, mit äthylalkoholischer in Form des Diäthylesters. Es findet also Umesterung statt:



⁴⁾ R. Kuhn u. Ch. Grundmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1757, 1979 [1936], **70**, 1318 [1937].

Auffallend ist es, daß bei der auf diese Weise durchgeführten Synthese der Tetradekaheptaen-1,14-dicarbonsäure (17) die Reduktion des Acetyloxaloesters $\text{ROOC---C(OCOCH}_3\text{)}\text{---CH---(CH=CH)}_6\text{---COOR}$ mit Aluminiumamalgam an Stelle der erwarteten Acetylhydroverbindung $\text{ROOC---CH(OCOCH}_3\text{)}\text{---(CH=CH)}_6\text{---CH}_2\text{---COOR}$ sofort den Dihydrodescrocetinester $\text{ROOC---CH}_2\text{---(CH=CH)}_6\text{---CH}_2\text{---COOR}$ lieferte (Ersatz von $-\text{OCOCH}_3$ gegen H!). Nach einem mit *P. J. Drumm*⁵⁾ am Crocetin und Bixin aufgefundenen Verfahren gelingt es jedoch, Polyendiessigester $\text{ROOC---CH}_2\text{---(CH=CH)}_{n-1}\text{---CH}_2\text{---COOR}$ durch Luftsauerstoff in Gegenwart von etwas

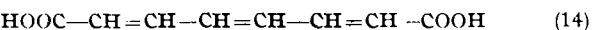
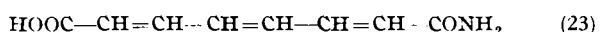
Alkali katalytisch zu den Polyendicarbonsäureestern $\text{ROOC---(CH=CH)}_{n-1}\text{---COOR}$, aus denen sie durch Amalgahydrierung erhalten werden, zu dehydrieren. Auf diese ältere Erfahrung haben wir zurückgegriffen bei der Synthese der Tetradekaheptaen-1,14-dicarbonsäure (17), die nicht mehr ganz nach dem angegebenen Schema (18 → 21) verlief.

Theoretisch wäre es möglich, aus dem 15-Phenyl-pentadekaheptaen $\text{H}_5\text{C}_6\text{---(CH=CH)}_7\text{---CHO}$ und dem Dihydrodescrocetin $\text{HOOC---CH}_2\text{---(CH=CH)}_6\text{---CH}_2\text{---COOH}$ ein Diphenylpolyen mit 44 Methingruppen $\text{H}_5\text{C}_6\text{---(CH=CH)}_{22}\text{---C}_6\text{H}_5$ aufzubauen. In Wirklichkeit hört aber, wie schon erwähnt, das Bleioxydverfahren bereits sehr viel früher auf, brauchbare Ergebnisse zu liefern.

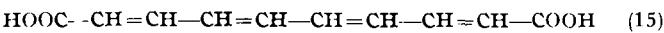
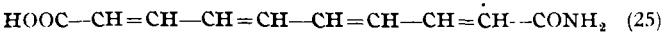
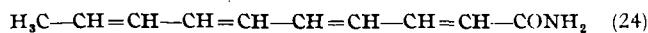
Der soeben geschilderte Weg führt von den Monocarbonsäuren $\text{H}_3\text{C---(CH=CH)}_n\text{---COOH}$ zu Dicarbonsäuren mit $n + 1$ Doppelbindungen. *F. Köhler* und Frau *L. Köhler* haben ein Verfahren gefunden, das die Umwandlung der genannten Monocarbonsäuren in Dicarbonsäuren mit derselben Zahl von Doppelbindungen $\text{HOOC---(CH=CH)}_n\text{---COOH}$ gestattet⁶⁾. Hierbei wird, ohne Angriff der Äthylenbindungen, Methyl zu Carboxyl oxydiert. Ein Oxydationsmittel, das diese ungewöhnliche

Spezifität besitzt, fanden wir im Kaninchen. Man darf allerdings nicht die freien Säuren, deren Salze oder Ester verfüttern, da diese praktisch völlig verbrannt werden, sondern man muß die Amide, Methylamide, Anilide usw. wählen.

Aus dem Harn von Kaninchen, die Oktatriensäureamid (22) erhalten hatten, kristallisierte in einer Ausbeute von 42% d. Th. die Hexatriendicarbonamidsäure (23) aus, die durch wässrige Kalilauge zur Hexatrien-1,6-dicarbonsäure (14) verseift wurde.



Das Dekatetraensäureamid (24) lieferte die Oktatetraendicarbonamidsäure (25, 20% d. Th), die beim Verseifen die gelbe Oktatetraen-1,8-dicarbonsäure (15) gab.

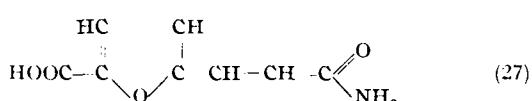
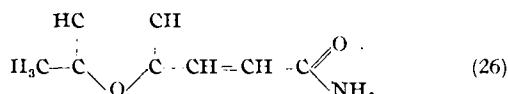


Die an den Fettsäuren von *P. Verkade* und von *B. Flaschenräger* aufgefundenen ω -Oxydation verläuft somit bei den Amiden der Polyencarbonsäuren auffallend gut. Die

⁵⁾ R. Kuhn u. P. J. Drumm, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1458 [1932].

⁶⁾ R. Kuhn, F. Köhler u. L. Köhler, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **247**, 197 [1937].

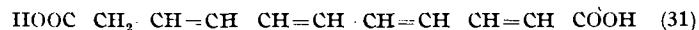
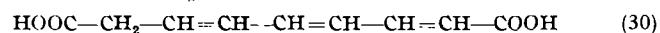
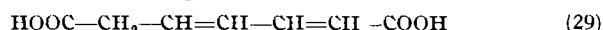
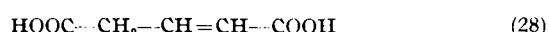
bisherige Rekordausbeute bei solchen Versuchen erhielten wir beim Verfüttern von Methylfurylacrylsäureamid (26). Aus dem Harn isolierten wir das Amid der entsprechenden Dicarbonsäure (27) in einer Ausbeute von 83% d. Th.



Die mit Hilfe der Kaninchen erhaltenen aliphatischen Polyendicarbonsäuren 14 und 15 haben sich durch den Mischschmelzpunkt ihrer Dimethylester als identisch mit den über die Oxaloester von Ch. Grundmann gewonnenen Dicarbonsäuren erwiesen.

III. $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - (\text{CH} = \text{CH})_n - \text{COOH}$ ($n = 1, 2, 3, 4$).

Es ist noch nicht entschieden, ob die in Abschnitt II angeführten Oxalopolyencarbonsäureester (18) bzw. die daraus durch Verseifung erhältlichen freien Säuren Ketone $\text{HOOC} - \text{CO} - \text{CH}_2 - (\text{CH} = \text{CH})_n - \text{COOH}$ oder Enole $\text{HOOC} - \text{C}(\text{OH}) = \text{CH} - (\text{CH} = \text{CH})_n - \text{COOH}$ darstellen⁷⁾. Jedenfalls lassen sich diese Säuren, wie α -Ketosäuren allgemein, also der ersten Formulierung entsprechend, durch Wasserstoffsuperoxyd zu den um 1 C-Atom ärmeren Verbindungen oxydieren. Ch. Grundmann⁸⁾ erhielt so die folgenden Vinylenhomologen der Glutaconsäure, die bis $n = 3$ farblos sind, während $n = 4$ als erstes gelbe Farbe besitzt:



Die Absorptionsspektren entsprechen genau denjenigen der Monocarbonsäuren $\text{H}_3\text{C} - (\text{CH} = \text{CH})_n - \text{COOH}$ mit gleichem n . Glutaconsäure ($n = 1$) ist auf dem angegebenen Wege bequem darzustellen, ebenso die Dicarbonsäure mit $n = 2$, die mit der von R. Willstätter durch Abbau des Cocains erhaltenen Pipyrylendicarbonsäure identifiziert wurde.

In geringem Ausmaße findet bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd auch Abspaltung von 2 C-Atomen statt, so daß man z. B. aus Oxalosorbinsäure auch etwas Muconsäure (trans, trans-) erhält. So ist es möglich, auf dem Umwege der Kondensation mit Oxalester und anschließender Einwirkung von H_2O_2 das Ergebnis der Tierversuche von Herrn und Frau Köhler in vitro nachzuahmen: die Oxydation von Methyl zu Carboxyl unter Schonung aller vorhandenen Doppelbindungen.

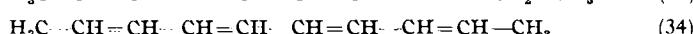
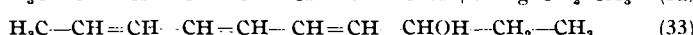
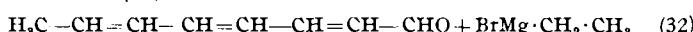
IV. $\text{H}_3\text{C} - (\text{CH} = \text{CH})_n - \text{CH}_3$ ($n = 1, 2, 3, 4, ., 6$).

Die Kenntnis dieser aliphatischen Kohlenwasserstoffe hörte beim 1,6-Dimethylhexatrien ($n = 3$) auf, das ausgehend vom Crotonaldehyd über das Dipropenylglykol $\text{H}_3\text{C} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$ schon seit langem bekannt ist. E. Urian hat gezeigt, daß dabei ein Gemisch cis-trans-isomerer Triene erhalten wird, aus dem er die höher schmelzende Form in farblosen Kristallen vom Schmp. 52,5° gewinnen konnte.

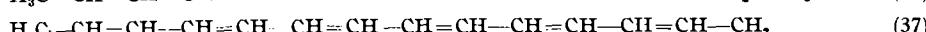
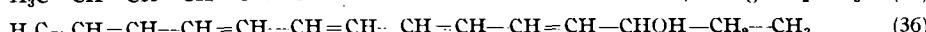
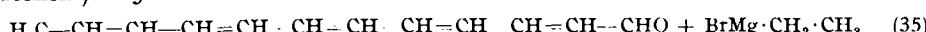
⁷⁾ Die Alkalialzale und Acetylderivate leiten sich von den Enolformen ab.

⁸⁾ Ch. Grundmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1148 [1937].

Die Synthese höherer Glieder gelang vor kurzem Ch. Grundmann⁹⁾ durch Umsetzung der Aldehyde $\text{H}_3\text{C} - (\text{CH} = \text{CH})_n - \text{CHO}$ mit Äthylmagnesiumbromid. Aus den dabei in normaler Grignard-Reaktion zunächst erhaltenen sekundären Alkoholen wird durch p-Toluolsulfosäure (1% in Äther) Wasser abgespalten. Ausgehend vom Oktaatrienal (32) erhielten wir so das 1,8-Dimethyl-okta-tetraen (34):



Dieser vierfach ungesättigte Kohlenwasserstoff sublimiert im Hochvakuum ohne Zersetzung in schneeweissen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 125°. Im Sauerstoffstrom entflammt er schon unterhalb seines Schmelzpunktes explosionsartig. Mit Antimontrichlorid in Chloroform gibt er eine himbeerrote Lösung. Auch die besten, im Hochvakuum eingeschmolzenen Präparate gingen nach mehreren Wochen ohne Verfärbung in kautschukähnliche Polymerisate über, die äußerlich noch die Kristallform des monomeren Kohlenwasserstoffs besaßen. Bei Zutritt von Luft tritt bald intensiver Geruch nach Acetaldehyd auf (Autoxydation). Bei der Oxydation mit Chromsäure werden 2 Mol Essigsäure erhalten.



Vom Dodekapentaenal (35) gelangten wir zum 1,12-Dimethyl-dodekahexaen (37), das unter 10^{-3} mm in citronengelben Nadeln sublimiert, die bei 205° schmelzen.

Dieses Hexaen ist der erste synthetisch erhaltene, rein aliphatische Kohlenwasserstoff, der farbig ist. Mit Antimontrichlorid in Chloroform gibt er eine indigblaue Lösung, die im Spektroskop 2 Banden (598 m μ und 545 m μ) zeigt.

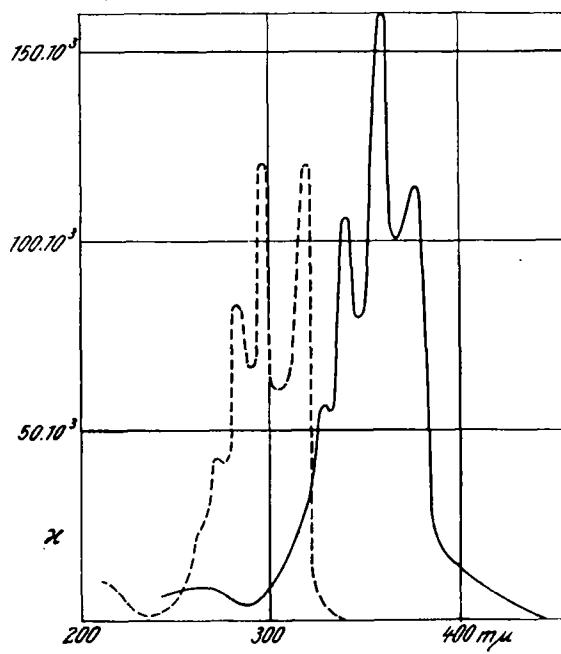


Abb. 1.
 $\text{H}_3\text{C} - (\text{CH} = \text{CH})_6 - \text{CH}_3$ — in Chloroform
 $\text{H}_3\text{C} - (\text{CH} = \text{CH})_4 - \text{CH}_3$ - - - in Hexan
 Abscisse: Wellenlängen in m μ . Ordinate: $x = \frac{2,30}{c \cdot d} \log \frac{I_0}{I}$
 (c in Mol/l, d in cm).

Die neuen Kohlenwasserstoffe zeichnen sich durch große Schärfe ihrer Absorptionsbanden aus (Abb. 1).

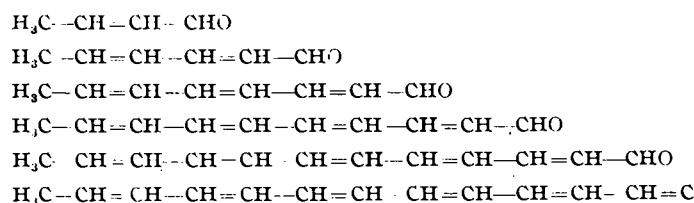
⁹⁾ R. Kuhn u. Ch. Grundmann, unveröffentlicht.

Diese sind schon bei Zimmertemperatur so scharf wie diejenigen der Polyenaldehyde erst bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (-196°). Nach den von *K. W. Haussner* und uns ausgeführten spektroskopischen Untersuchungen¹⁰⁾ ist dies gut verständlich, da die Aufspaltung in die Teilbanden durch die Kernschwingungen (*Raman-Frequenzen*) der Polyene bestimmt wird. Bei den Polyenaldehyden überlagern sich die Kernschwingungsfrequenzen der Polymethinkette mit den davon verschiedenen der Carbonylgruppen, wodurch die Banden sehr an Schärfe verlieren (verwaschen werden). Bei den Dimethylpolyenen sind dagegen die *Raman-Frequenzen* für alle vorhandenen Doppelbindungen sehr ähnlich und daher die Absorptionsbanden sehr scharf.

Hierfür gibt es noch eine Reihe spielle. Das bereits mit *M. Hoffer*¹¹⁾ Sorbinaldehyds $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_3$ unterscheidet sich vom 1,12-Dimethyl-dodeka-hexaen nur durch den Ersatz von 2 Methingruppen durch 2 Stickstoffatome. Beide Präparate sind in der Farbe zum Verwechseln ähnlich. Aber das Azin zeigt in seinem Absorptionspektrum nur eine breite Bande, weil die *Raman*-Frequenzen der $-\text{CH}=\text{N}$ -Bindungen sich den davon verschiedenen der $-\text{CH}=\text{CH}$ -Bindungen überlagern.

V. $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CHO}$ ($n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots, 7$)
 und $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{COOH}$ ($n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots, 8$).

Zunächst durch Einwirkung von Piperidin¹¹⁾ auf Gemische von Acetaldehyd und Crotonaldehyd, später durch Kondensation von reinem Crotonaldehyd mit Piperidin-acetat¹²⁾ sind die folgenden aliphatischen Polyenaldehyde bis zum orangegelben Dodekapentaenal ($n = 5$) dargestellt worden. Neuerdings konnte *Grundmann*⁴⁾ Bedingungen ausfindig machen, unter denen dieser Aldehyd (42) in unerwartet guter Ausbeute unmittelbar aus Crotonaldehyd (38) erhältlich ist:



Mit den Worten „unerwartet gut“ meine ich: vorläufig 10% d. Th. Dabei bildet sich in bedeutender Menge auch das noch unbekannte Hexadekaheptaenal (43), das in roten Nadelchen vom Schmp. 218° (Zers.) kristallisiert^{13).}

Nach dem Vorbilde der Sorbinsäuresynthese von *O. Doebner* reagieren auch die Vinylenhomologen des Crotonaldehyds mit Malonsäure in Pyridin unter Bildung der um 1| reichereren Carbonsäuren. Bei den Aldehyden mit 5 und 7 Doppelbindungen ist es sehr wesentlich, überdies noch Piperidin zuzusetzen. Bei den niederen Aldehyden verschlechtert der Zusatz von Piperidin die Ausbeuten erheblich, weil es dort die Kondensation der Aldehyde mit sich selbst zu sehr katalysiert. Die höheren Polyenaldehyde kondensieren dagegen bei Anwesenheit von Piperidinsalzen

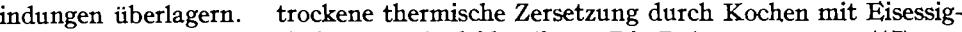
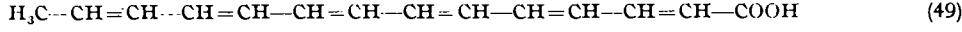
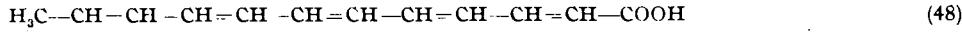
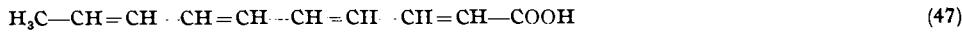
¹⁰⁾ K. W. Haussner, R. Kuhn, A. Smakula u. Mitarbeiter, Z. physik. Chem. Abt. B **29**, 363, 371, 378, 384, 391, 417 [1935].

¹¹⁾ *R. Kuhn u. M. Hoffer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2164 [1930].

¹²⁾ R. Kuhn, W. Badstübner u. Ch. Grundmann, 98 [1936].

mit sich selbst nur sehr langsam, so daß ganz überwiegend nur noch die Methylengruppe der Malonsäure in Reaktion tritt.

Ein weiterer Unterschied zwischen den „niederen“ und „höheren“ Polyenaldehyden besteht darin, daß die ersten mit Malonsäure und Pyridin sofort die *Monocarbon-säuren* liefern: Sorbinaldehyd → Oktatriensäure (46), Oktatrienal → Dekatetraensäure (47), während man aus den höheren Aldehyden unter gleichen Bedingungen (auch bei Zusatz von Piperidin) die entsprechenden *Dicarbon-säuren* erhält: Dekatetraenal → Dekatetraenmalonsäure, Dodekapentaenal → Dodekapentaenmalonsäure, Hexadekaheptaenal → Hexadekaheptaenmalonsäure. Letztere müssen zur Überführung in die folgenden Polyenkarbonsäuren noch decarboxyliert werden, was besser als durch



trockene thermische Zersetzung durch Kochen mit Eisessig-Essigsäureanhydrid gelingt. Die Dekatetraensäure (47) war die erste ungesättigte farbige Fettsäure, die 1930 mit *M. Hoffer*¹¹) erhalten wurde.

*Ch. Grundmann*¹⁸⁾ hat die aus viel Pyridin in violetten Nadelchen kristallisierende Hexadekaheptaenomalonsäure (50) der katalytischen Hydrierung unterworfen. In EisessigSuspension mit Platinoxyd wurden genau 8 Mol H₂ aufgenommen. Die anschließende Destillation im Hochvakuum lieferte ein farbloses, sofort erstarrendes Öl. Aus Alkohol schied sich diese Substanz in weißen, fettig glänzenden Kristallen ab, die bei 68,5—69° schmolzen. Der Mischschmelzpunkt mit Stearinsäure (51) vom Schmelzpunkt

(38) 67—68° (puriss., *E. Merck*) ergab
keine Depression¹).

$$\begin{array}{ll}
 (39) & \text{H}_3\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2 \\
 (40) & \cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3 \\
 (41) & \cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH} \quad (51)
 \end{array}$$

(41)

(42) Die vorliegende vollständige
 $\text{--CH}=\text{CH--CHO}$ (43) Synthese der Stearinsäure ist im
 Hinblick auf den biologischen
 Aufbau von Fettsäuren in der Natur von Interesse,
 da sie auf eine schon bei gewöhnlicher Temperatur durch-
 führbare, katalytische Kondensation von 8 Molekülen Acet-
 aldehyd in gerader Kette zurückgeht.

Dieses Prinzip des Aufbaues entspricht demjenigen, das die physiologische Chemie für das wahrscheinlichste hält, ohne nähere Aussagen über die in der Natur tatsächlich durchlaufenden Zwischenstufen zu machen. An Stelle des Acetaldehyds können auch Derivate bzw. Vorstufen desselben wie die Brenztraubensäure (*J. Smedley-McLean*) die Aldolkondensation eingehen. Die Hydrierung wird im Stoffwechsel aller Voraussicht nach schon in früheren Stufen einsetzen als bei unserer Synthese, da die durch ihre Farbe auffallenden durchdehydrierten Fettsäuren bisher weder bei Pflanzen noch bei Tieren beobachtet worden sind.

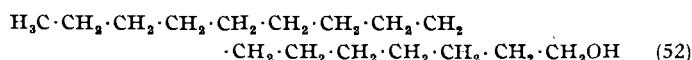
Die von *E. Fischer* geäußerte Vorstellung, daß die 18 C-Atome der Stearinäure aus 3mal 6 C-Atomen einer Hexose stammen und daß die 16 C-Atome der Palmitinsäure

14) R. Kuhn, Ch. Grundmann u. H. Trischmann, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 248, IV [1937].

durch reduzierende Kondensation von 1 Hexose + 2 Pentosen zustande kommen, kann nicht mehr als wahrscheinlich gelten. Der mit dem Abbau zum Acetaldehyd beginnende Weg, den *E. Fischer* für unwahrscheinlich hielt, tritt durch die vorliegenden Versuche ganz in den Vordergrund. Auf diesem Umwege hat die Synthese der Stearinäure der Erwartung *E. Fischers* recht gegeben, die dieser am 2. August 1894 in seiner Festrede zum Stiftungstage der Militärärztlichen Bildungsanstalten in Berlin ausgesprochen hat, als er auf die biologisch so bedeutungsvolle Umwandlung von Kohlenhydraten in Fette einging: „Ich zweifle nicht daran, daß man solche Verwandlungen in nicht allzu ferner Zeit künstlich wird ausführen lernen.“

Mit der Synthese der Stearinsäure hat der Aufbau der unverzweigten aliphatischen Polyene ein natürliches Ziel erreicht. Methodisch betrachtet bedeutet diese Synthese einen gewissen Abschluß der von *A. Lieben* und seiner Wiener Schule so erfolgreich angebahnten Untersuchungen über Aldolkondensationen.

Ich möchte noch erwähnen, daß *Ch. Grundmann* aus dem Hexadekaheptaenal (43) durch katalytische Hydrierung glatt Cetylalkohol (52) erhalten hat vom Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 48,5°, der sich in bekannter Weise zu Palmitinsäure oxydieren läßt.

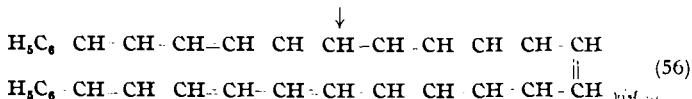
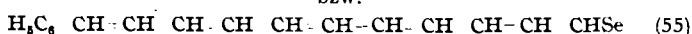
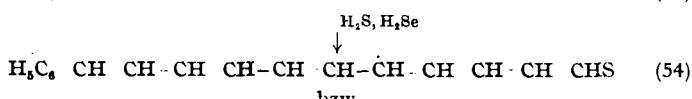


VI. Synthesen

mit Thio- und Seleno-polyen-aldehyden¹⁵).

$$\text{H}_5\text{C}_6 \cdot (\text{CH} = \text{CH})_{11} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \text{ und } \text{H}_5\text{C}_6 \cdot (\text{CH} = \text{CH})_{15} \cdot \text{C}_6\text{H}_5.$$

Die Polyanaldehyde sind, wie wir gefunden haben, einer Umsetzung zugänglich, die erstmals am Beispiel des Acetaldehyds von *H. Weidenbusch* 1848 im Laboratorium *J. Liebigs* entdeckt worden ist: durch Schwefelwasserstoff läßt sich das O-Atom gegen ein S-Atom austauschen. In entsprechender Weise ist durch Einwirkung von Selenwasserstoff auch die Darstellung von Selenoaldehyden möglich. Die aus 11-Phenyl-undekapentaenal (53) erhaltenen Thio- und Selenoverbindungen sind in 54 und 55 monomolekular formuliert. Nach den Untersuchungen von *E. Baumann* und *E. Fromm* wissen wir jedoch, daß die einfachsten Thioaldehyde, z. B. der Thiobenzaldehyd, in der Regel polymer erhalten werden und daß man zwischen einer höher molekularen amorphen Form und 2 kristallisierten trimeren Formen (α - und β -) zu unterscheiden hat, die zueinander im Verhältnis der cis-trans-Isomerie stehen. Solches mag auch für die entsprechenden Polyvenderivate zutreffen.



Nach *H. Klinger* lässt sich aus Thiobenzaldehyd Schwefel abspalten. Das dabei formell auftretende Doppelradikal Benzyliden dimerisiert sich zu Stilben. Dieselbe Reaktion lässt sich mit Thio- und Selenopolyenaldehyden ausführen, wofür verschiedene Reduktionsmittel saurer, neutraler und basischer Natur (Bildung von Schwefelwasserstoff). Piperidin und ähnliche Amine sowie Metalle.

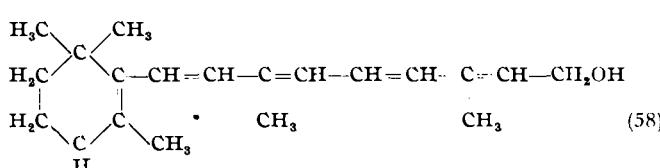
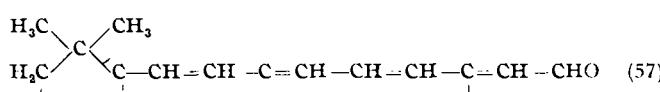
¹⁵⁾ R. Kuhn u. K. Wallenfels, unveröffentlicht.

Metallcarbonate u. a. (Bildung von Metallsulfid) geeignet sind. Vom 11-Phenyl-undekapentaenal ausgehend erhielt *S. K. Wallenfels* das 1,22-Diphenyl-dokosaunderkaen (56). Dieser Kohlenwasserstoff zeigt violettschwarze Farbe mit hohem Metallglanz. Sein Schmelzpunkt liegt bei 318°. Er besitzt folgende Absorptionsbanden:

521 483 458 420 m μ in Anisol
 530 493 462 m μ in Nitrobenzol.

Die nach dem neuen Verfahren erhältlichen Polyene müssen alle, wie ersichtlich, 1. symmetrisch sein, 2. eine ungerade Zahl von Doppelbindungen besitzen. Beide Eigenschaften erscheinen von Bedeutung im Hinblick auf die Synthese natürlicher Polyenfarbstoffe der Carotingruppe, in der gerade die wichtigsten Vertreter durch symmetrischen Bau und die meisten durch eine unpaare Zahl konjugierter Doppelbindungen (7,9,11,13) ausgezeichnet sind.

*C. J. O. R. Morris*¹⁵⁾ konnte vor kurzem synthetisch den β -Jonylidenacetalddehyd gewinnen. Durch Kondensation mit β -Methyl-crotonaldehyd erhielt er das β -Cyclo-citryliden-dehydrocitra (57), das bei der Reduktion mit Aluminiumisopropylat zu einem Alkohol führte, der noch nicht rein vorliegt, aber spektroskopisch, chromatographisch, in der Wachstumswirkung an A-frei ernährten Ratten und der gleichzeitig stattfindenden Heilung von Xerophthalmie mit dem in Leberölen vorkommenden Vitamin A (58) übereinstimmt.



Durch Übertragung des Thio- bzw. Selenoaldehydverfahrens auf das β -Cyclocitrylidene-dehydrocitra (57) könnte man zu einem Kohlenwasserstoff $C_{40}H_{56}$ gelangen, der identisch sein sollte mit einem, den wir vor 6 Jahren durch chromatographische Fraktionierung des Farbstoffes der Karotten gewonnen und dem wir den Namen β -Carotin gegeben haben¹⁷⁾.

Die letzten Versuche von *K. Wallenfels*¹⁵⁾ betreffen die Anwendung des Verfahrens auf das 15-Phenyl-penta-dekaheptaenal (59). Von diesem gelangte er über den Thioaldehyd (60) zum 1,30-Diphenyl-triakontapenta-dekaen (61).

Dieser Kohlenwasserstoff mit 30 Methingruppen in linearer Verknüpfung ist das höchste bisher erhaltene Polyen. Im festen Zustande ist seine Farbe grünschwarz, in Lösung violettrot. Die angegebene Konstitution folgt aus der Lage der Absorptionsbanden, die sich

¹⁴⁾ R. Kuhn u. C. J. O. R. Morris, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 853 [1937].

¹⁷⁾ R. Kuhn u. E. Lederer, Naturwiss. 19, 306 [1931]

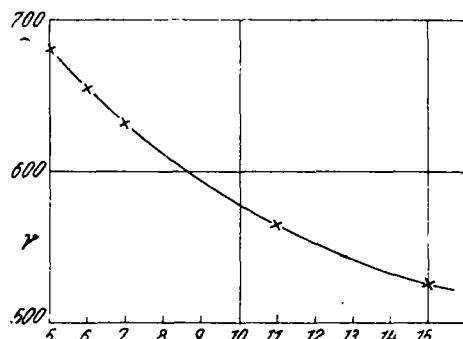


Abb. 2. Abscisse: Zahl der konjugierten Doppelbindungen (n). Ordinate: Frequenz der langwelligsten Absorptionsbanden in Nitrobenzol ($v \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1}$).

$$\begin{aligned} n = 5, \quad \lambda = 434 \text{ m}\mu \\ n = 6, \quad \lambda = 458 \text{ m}\mu \\ n = 7, \quad \lambda = 474 \text{ m}\mu \\ n = 11, \quad \lambda = 530, 493, 462 \text{ m}\mu \\ n = 15, \quad \lambda = 570, 532 \text{ m}\mu \end{aligned}$$

denjenigen der niederen Homologen in der mit *K. W. Haussner*¹⁰) ermittelten gesetzmäßigen Weise anreicht (Abb. 2).

Die Reindarstellung des Pentadekaens ist noch nicht gelungen. Die Möglichkeit der Sublimation im Hochvakuum hört in der Reihe der Diphenylpolyene schon bei sehr viel niedrigeren Gliedern auf, und die Löslichkeit nimmt mit steigender Zahl der konjugierten Doppelbindungen äußerst stark ab. Es kommt hinzu, daß bei den höheren Diphenylpolyenen in höher siedenden Lösungsmitteln die Empfindlichkeit gegen Sauerstoff schon recht merklich wird und daß auch unter reinem Stickstoff in sehr hoch siedenden Lösungsmitteln bereits Veränderungen eintreten. Vom Diphenylpolyen mit $n = 11$ kann man durch intensives Auskochen mit Anisol in einem nach dem *Soxhlet*-Prinzip arbeitenden Apparat im Laufe von 2 Tagen und 2 Nächten noch 1,0 bis 1,5 mg umkristallisieren. Beim Diphenylpolyen mit $n = 15$ gehen im Laufe von 1 Woche nur noch Gammas in Lösung.

Diese Erfahrungen lassen es fraglich erscheinen, ob es — nach weiteren 10 Jahren — mir oder einem anderen vergönnt sein wird, vor Ihnen einen Vortrag über die Synthese und Reindarstellung noch höherer Diphenylpolyene zu halten. Die Natur hat offenbar auch hier wieder dafür gesorgt, daß die Bäume nicht in den Himmel wachsen. [A. 83.]

Die Berechnung von Gleichgewichten in der Gasphase aus thermischen Daten

Von Prof. Dr.-Ing. O. FUCHS und K. RINN

Mitteilung aus dem Chemisch-techn. u. elektrochem. Institut der T. H. Darmstadt

Eingeay. 14. Juni 1937

Die thermodynamischen Grundlagen der Gleichgewichtsberechnung bedürfen heute kaum mehr der Erörterung. Doch blieb die praktische Anwendung lange Zeit auf vergleichsweise wenige bekannte Beispiele beschränkt, da ein offenkundiger Mangel an genügend sicheren thermischen Daten vorlag. Durch die Fortschritte der Calorimetrie sowohl wie durch die Möglichkeit, thermische Daten mit teilweise viel größerer Sicherheit aus spektroskopischen Messungen durch Rechnen abzuleiten, statt sie direkt zu messen, hat die Zahl sicherer Daten sehr zugenommen. Auch hat sich eine etwas andere Berechnungsweise als zweckmäßig erwiesen, die bei der Näherungsrechnung nicht mehr von der Gleichung in der Gestalt Gebrauch macht, die ihr *Nernst* gegeben hat. Die Möglichkeit, Gleichgewichte im voraus zu berechnen, bedeutet natürlich einen wesentlichen Fortschritt und kann mühevolle Versuchsarbeit ersparen oder rechtzeitig in die richtigen Bahnen lenken.

Wir haben uns hier die Aufgabe gestellt, die neuen Daten und Berechnungsweisen zur Vorausberechnung von Gleichgewichten in der Gasphase nutzbar zu machen und dabei so weit wie möglich auch in das Gebiet der Kohlenstoffverbindungen vorzudringen. Ein sehr erfolgreicher Versuch dieser Art liegt bereits in dem Buche von *Parks* und *Huffman* „Free energies of some organic compounds“ (New York 1932) vor, das uns vielfach als Ausgangspunkt gedient hat. Während wir mit der Arbeit beschäftigt waren, erschienen verwandte Arbeiten von *C. Schwarz*¹⁾ und *P. Drosbach*²⁾, die sich indessen mehr auf die Berechnung von Gleichgewichten bei hüttenschmiedlichen Prozessen beziehen.

Leider sind wir bei den thermodynamischen Abkürzungen, selbst sogar schon bei der Benennung gewisser Größen, noch weit von einem einheitlichen System entfernt. Auf die wichtigsten Festsetzungen sei hier zunächst eingegangen.

Thermodynamische Funktionen der entstehenden Stoffe und die Wärmemengen, die einem System zugeführt werden, erhalten das positive, Funktionen der verschwindenden Stoffe sowie ab-

gegebene Wärmemengen das negative Vorzeichen. Entsprechend stehen in dem Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante die Konzentrationen der entstehenden Stoffe im Zähler und die Konzentrationen der verschwindenden Stoffe im Nenner. Damit steht die Vorzeichengebung in Übereinstimmung mit den neueren, hauptsächlich amerikanischen Arbeiten.

Schwierig ist die Auswahl der Zeichen für thermodynamische Größen. Wir benutzen hier mit gewissen Vereinfachungen die Buchstaben, die *W. Schottky*, *H. Ulich* und *C. Wagner* in ihrem Lehrbuch „Thermodynamik“ (Berlin 1929)³⁾ verwenden. Es wäre sehr wichtig, mindestens in der deutschen Literatur noch eine weiter gehende Übereinstimmung zu erzielen.

Es sind nur wenige Größen, die in unseren Überlegungen und Rechnungen eine Rolle spielen, die Wärmetönung \mathfrak{W} , die Reaktionsarbeit \mathfrak{A} , die Entropie \mathfrak{S} von chemischen Reaktionen, dazu dann häufig noch die spezifische Wärme C_p und die Entropie S der Einzelstoffe. Soweit keine besondere Temperaturangabe bzw. der Zusatz T_0 erfolgt, sollen diese Daten immer für Standardbedingungen gelten.

Den Begriff der Standardbedingungen haben *Lewis* und *Randall*⁴⁾ eingeführt. Er entspricht einem praktischen Bedürfnis. Als Standardtemperatur wurde von ihnen $T_0 = 298,1^\circ \text{K}$ (25°C), als Standarddruck für Gase $p_0 = 1 \text{ at}$ gewählt. Die Gase werden zunächst als ideal vorausgesetzt.

Der Zusammenhang von Gleichgewichtskonstante und Reaktionsarbeit eines chemischen Vorganges ist durch die Gleichung

$$\mathfrak{A}(T) = -RT \cdot \ln K_p \quad (1)$$

gegeben. Die Reaktionsarbeit \mathfrak{A} muß aus vorhandenen thermischen Daten bestimmt werden. Die Differentialgleichung des zweiten Hauptsatzes

$$\mathfrak{A} - \mathfrak{W} = T \cdot \frac{d\mathfrak{A}}{dT} = -T \cdot \mathfrak{S} \quad (2)$$

ergibt nach der Integration

$$\mathfrak{A} = - \int \frac{\mathfrak{W}}{T^2} dT \quad (3)$$

gestattet also, die Reaktionsarbeit zu berechnen.

Zur zahlenmäßigen Auswertung braucht man \mathfrak{W} als Temperaturfunktion. Nach dem ersten Hauptsatz ist die

¹⁾ Arch. Eisenhüttenwes. 9, 389 [1936].
²⁾ Metall u. Erz 38, 173, 515 [1936].
³⁾ S. a. *H. Ulich*: „Chemische Thermodynamik“, Dresden 1930.
⁴⁾ S. „Thermodynamik“, übers. von *O. Redlich*, Wien 1927.