

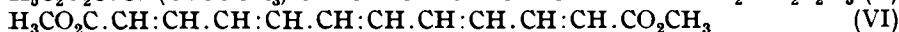
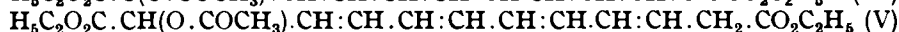
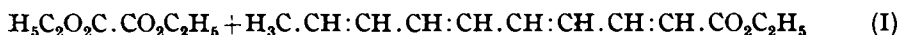
auf jeden Fall schwächer farbig sein wie Perylen. A. Zinke, K. Funke und H. Ipavic⁸⁾ beschreiben übrigens in einer früheren Arbeit Additionsprodukte aus Perylen und Chlor, die farblos sind.

Eine polare Formulierung der unpaarigen Halogenide haben wir bereits in unserer I. Mitteilung in Erwägung gezogen und diese Auffassung nach dem Studium der Pfeifferschen Arbeiten⁹⁾ nicht geändert. Das Ziel unserer gemeinsamen Untersuchungen ist die Auffindung und das Studium der unpaarigen Halogenide und weiterhin die Feststellung der gemeinsamen strukturellen Vorbedingungen für die Bildung dieser merkwürdigen Verbindungen. Auf diesem Wege hoffen wir, Aussagen über die Feinstruktur der unpaarigen Halogenide machen zu können, die mehr sind als Vermutungen.

360. Richard Kuhn und Christoph Grundmann: Synthese der Decapentaen-1.10-dicarbonsäure.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 21. Juli 1936.)

In Verfolgung des vor kurzem aufgezeigten Weges¹⁾ haben wir über die Zwischenprodukte I—VI die Decapentaen-1.10-dicarbonsäure (VII) dargestellt, die sich in allen physikalischen und chemischen Eigenschaften ihren niedrigen Homologen anreihet.



2.0 g Rubidium-Metall wurden in 40 ccm trocknen Äther eingetragen und langsam 5.5 ccm absol. Alkohol unter Feuchtigkeitsausschluß zugetropft. Die anfangs lebhaft entwickelte Wasserstoff-Entwicklung verlangsamte sich allmählich; nach etwa 3 Stdn. war alles Metall in Lösung. Dann tropften wir unter Eiskühlung 1.7 g Oxalsäure-diäthylester und den aus 1.9 g reiner Decatetraensäure²⁾ (Schmp. 217°) und Diazoäthan³⁾ frisch dargestellten Decatetraensäure-äthylester (I) zu. Die Rubidium-äthylat-Lösung wurde auf Zusatz des Oxalesters dunkelgelb, auf Zusatz des Tetraen-esters sofort violettstichig tiefrot. Nach 36 Stdn. wurde das ausgefallene körnige Rubidiumsalz (II) abgesaugt und mit Äther gewaschen.

⁸⁾ Monatsh. Chem. 48, 741 [1927].

⁹⁾ A. 461, 132 [1928]; Journ. prakt. Chem. [2] 129, 129 [1931].

¹⁾ R. Kuhn u. Chr. Grundmann, B. 69, 1757 [1936].

²⁾ R. Kuhn u. M. Hoffer, B. 63, 2164 [1930].

³⁾ F. Arndt u. J. Amende, Ztschr. angew. Chem. 43, 444 [1930]; F. Arndt u. H. Scholz, ebenda 46, 47 [1933].

Man löste es in 50 ccm Wasser und säuerte vorsichtig mit 2-n. Schwefelsäure an, wobei sich die dunkelrote Farbe aufhellte und ein lehmbrauner krystalliner Niederschlag ausfiel. Man nahm ihn mit 100 ccm Äther auf, wusch 3-mal mit Wasser und verdünnte mit dem gleichen Volumen Benzol. Der durch das Chromatogramm (CaCO_3 , 18 cm Höhe, 4.5 cm Durchmesser) ins Filtrat gelangende Farbstoff stellt den Oxalo-decatetraensäure-diäthylester III oder dessen Enolform dar. Aus Benzol-Petroläther krystallisiert die Substanz in orangefarbenen Nadelrosetten vom Schmp. 147° . Ausbeute 0.62 g. Aus den Mutterlaugen der Kondensation, in denen noch viel Rubidiumsalz II gelöst ist, lassen sich durch Ansäuern, chromatographische Reinigung usw. noch 0.28 g gewinnen, so daß insgesamt 0.90 g (27% d. Th.) an Kondensationsprodukt erhältlich sind.

4.314 mg Sbst.: 10.315 mg CO_2 , 2.62 mg H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_5$ (292.2). Ber. C 65.73, H 6.90. Gef. C 65.45, H 6.71.

0.62 g Oxalo-decatetraensäure-diäthylester wurden mit 15 ccm Essigsäure-anhydrid unter Stickstoff auf dem Dampfbade 1 Stde. erhitzt und das überschüssige Anhydrid unter 5 mm aus einem 60° warmen Bade verdampft. Den zurückbleibenden Acetyl-oxalo-decatetraensäure-diäthylester (IV) reduzierten wir in 100 ccm Äther mit 5 g Aluminium-amalgam bis die Lösung hellgelb war (etwa 40 Min.). Man saugte ab, wusch das $\text{Al}(\text{OH})_3$ gründlich mit Methanol und verdampfte das Filtrat im Vakuum zur Trockne. Die zurückbleibende rohe Dihydro-Verbindung (V), ein orangefarbiges Öl — die reine Substanz wird zweifellos farblos sein — wurde unter Stickstoff in 10 ccm Methanol gelöst und mit 5 ccm 25-proz. methanolischer Kalilauge versetzt. Unter Dunkelfärbung begann sofort die Abscheidung des Decapentaen-1.10-dicarbonsäure-dimethylesters (VI), die durch 4-stdg. Stehenlassen im Eisschrank vervollständigt wurde. Man saugte ab und wusch mit viel Methanol bis dieses farblos ablief. Ausbeute 68 mg (13% d. Th.). Der Dimethylester krystallisiert aus Chloroform-Methanol in orangegelben, glänzenden Prismen vom Schmp. 223° (Berl, k. Th.).

4.453, 3.613 mg Sbst.: 11.01, 8.97 mg CO_2 , 2.69, 2.11 mg H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (248.1). Ber. C 67.71, H 6.50.

Gef. „ 67.43, 67.72, „ 6.76, 6.54.

Der Decapentaen-1.10-dicarbonsäure-dimethylester (VI) sublimiert unter dem Mikroskop (Schmelzpunktsapparat von L. Kofler und H. Hilbck⁴⁾) ab 180° in schön ausgebildeten, dunkelgelben, 4-kantigen Säulen. Die Substanz fluoresciert im festen Zustand vor der Quarzlampe schwach rötlich, in sehr verdünnter Lösung äußerst lebhaft grünstichig gelb. Konz. Schwefelsäure löst zunächst mit gelber Farbe, die nach einigen Stdn. über Smaragdgrün (Mischfarbe) in Indigblau übergeht. Die altbekannte Farbreaktion der Carotinoide, die bei diesen durchwegs augenblicklich eintritt, spielt sich hier zeitlich ab. Das langwelligste Absorptionsmaximum λ_{max} hat die erwartete Lage:

$\text{H}_3\text{C} \cdot \text{O}_2\text{C} - (\text{CH} : \text{CH})_3 - \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$	$\lambda_{\text{max}} = 303 \text{ m}\mu$ (CH_3OH)
$\text{H}_3\text{C} \cdot \text{O}_2\text{C} - (\text{CH} : \text{CH})_4 - \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$	$\lambda_{\text{max}} = 343 \text{ m}\mu$ (CH_3OH)
$\text{H}_3\text{C} \cdot \text{O}_2\text{C} - (\text{CH} : \text{CH})_5 - \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$	$\lambda_{\text{max}} = 384 \text{ m}\mu$ (CHCl_3)

⁴⁾ Mikrochemie 9, 38 [1931].

Für den Dimethylester der 3.8-Dimethyl-decapentaen-1.10-dicarbonsäure, die als Abbau-Produkt des β -Carotins erhalten wurde⁵⁾ ist $\lambda_{\text{max}}^1 = 382 \text{ m}\mu$ (Hexan).

48 mg Decapentaen-1.10-dicarbonsäure-dimethylester wurden mit 10 ccm 10-proz. Kalilauge + 10 ccm Benzol unter Zusatz der zur Homogenisierung in der Hitze erforderlichen Menge absol. Alkohols 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, wobei eine klare, nur sehr schwach gelbe Lösung entstand. Nach dem Erkalten setzten wir tropfenweise konz. Salzsäure zu, wobei die Farbe intensiv orange gelb wurde und die Decapentaen-1.10-dicarbonsäure in mikroskop. Nadelchen ausfiel. Man zentrifugierte und wusch die in allen nicht basischen Lösungsmitteln praktisch unlösliche Säure gründlich mit viel warmem Wasser, Methanol und Chloroform. Ausbeute 37 mg (87% d. Th.). Geht man mit der Substanz bei 250° in den Berl-Block und steigert man die Temperatur um 10° je Min., so schmilzt sie unt. Zers. bei 299—300° (k. Th.).

4.170 mg Sbst.: 9.96 mg CO_2 , 2.08 mg H_2O .

1.245 mg Sbst. hydriert in 2.00 ccm $n_{10}\text{-Na}_2\text{CO}_3$ mit 17.0 mg PtO_2 . Endwert nach 40 Min.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (220.1). Ber. C 65.42, H 5.50, O 5.00.
Gef. „ 65.14, „ 5.58, „ 5.15.

Aus Pyridin erhält man blaßgelbe, prachtvoll ausgebildete flache Prismen (5 mm lang), die schon beim Übergießen mit Alkohol ihren Glanz verlieren und orangestichig dunkelgelb werden. Offenbar handelt es sich dabei wie beim Norbixin um den Übergang des Pyridinsalzes in die freie Carbonsäure. Die Alkalisalze der Decapentaen-dicarbonsäure sind strohgelb. Konz. Schwefelsäure gibt dasselbe Farbenspiel wie mit dem Dimethylester.

Mit Kalium an Stelle von Rubidium ist die Kondensation von Decapentaen-ester mit Oxalester in zahlreichen Versuchen (Kaliumalkoholat und -isopropylat, Methyl- und Äthyl-ester) völlig fehlgeschlagen. Nur in einem Falle, der sich nicht mehr reproduzieren ließ, muß die Kondensation in ganz geringem Ausmaß eingetreten sein, da sich aus den gebildeten Harzen auf dem beschriebenen Weg eine sehr kleine Menge Decapentaen-1.10-dicarbonsäure-dimethylester (Schmp. 223°) isolieren ließ. Das Mißlingen der Reaktion mit Kalium ist äußerlich schon daran erkenntlich, daß das Reaktionsgemisch nicht violettrot, sondern mißfarbig braun wird.

Die Anwendbarkeit von Rubidium und Cäsium für die Synthese von Polyenen beabsichtigen wir eingehend weiter zu verfolgen.

⁵⁾ R. Kuhn u. H. Brockmann, A. 516, 95 [1935].