

54. Paul Karrer, Conrad Hans Eugster und Marcello Recordati:
3.7.12.16-Tetramethyl-octadecapentaen-(3.7.9.11.15)-diin-(5.13)-dicarbon-
säure-(1.18) und 3.10-Dimethyl-dodecadien-(3.9)-diin-(5.7)-dicarbon-
säure-(1.12)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Zürich]

(Eingegangen am 28. September 1955)

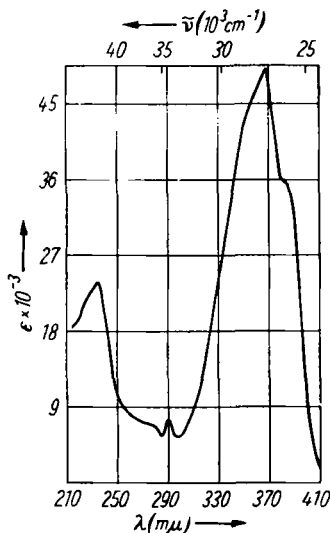
Herrn Professor Dr. K. Freudenberg zum 70. Geburtstag gewidmet

Aus Lävulinsäure-äthylester (I) und Propargylbromid wurde der 4-Methyl-4-hydroxy-heptin-(6)-säure-äthylester (II) dargestellt, aus diesem das γ -Propargyl- γ -valerolacton (III), welches sich in die 4-Methyl-hepten-(4)-in-(6)-säure (IV) überführen ließ. Aus letzterer und Octen-(4)-dion-(2.7) ließ sich die 3.7.12.16-Tetramethyl-octadecapentaen-(3.7.9.11.15)-diin-(5.13)-dicarbonsäure-(1.18) (VI) gewinnen. Aus dem Methylester der 4-Methyl-hepten-(4)-in-(6)-säure (IV) wurde durch Oxydation der 3.10-Dimethyl-dodecadien-(3.9)-diin-(5.7)-dicarbonsäure-(1.12)-dimethylester (XI) erhalten und dieser zur entsprechenden Dicarbonsäure XII verseift. Von letzterer wurde außerdem ein Bis-isobutylamid dargestellt.

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten, welche die Synthesen von Polymeren betreffen, haben wir die nachstehend beschriebenen Verbindungen II bis XIII hergestellt.

Aus Lävulinsäure-äthylester (I), Propargylbromid und Zink wurde der 4-Methyl-4-hydroxy-heptin-(6)-säure-äthylester (II) erhalten, den man ohne weitere Reinigung durch Destillation in das γ -Propargyl- γ -valerolacton (III) überführte. Durch Erhitzen des letzteren mit Natriumäthylat-Lösung entstand die 4-Methyl-hepten-(4)-in-(6)-säure (IV); sie enthält indessen wahrscheinlich noch eine gewisse Menge der isomeren Allenform, denn die Titration der endständigen Acetylen-Gruppe nach G. Eglinton und M. C. Whiting¹⁾ zeigte nur ca. 80% vorhandene Acetylenverbindung in dem Präparat an, dessen Analyse die theoretisch geforderten Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte ergab.

Aus dieser Acetylen-carbonsäure IV wurde durch Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid-Lösung das Dimagnesiumsalz hergestellt und letzteres mit Octen-(4)-dion-(2.7) zur 3.7.12.16-Tetramethyl-7.12-dihydroxy-octadecatrien-



Abbild. 1. Absorptionsspektrum der Dicarbonsäure VI

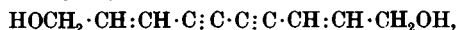
¹⁾ J. chem. Soc. [London] 1953, 3055.

(3.9.15)-diin-(5.13)-dicarbonsäure-(1.18) (V) umgesetzt. Wasserabspaltung aus dieser Säure mittels Toluolsulfonsäure in siedendem Benzol ergab die 3.7.12.16-Tetramethyl-octadecapentaen-(3.7.9.11.15)-diin-(5.13)-dicarbonsäure-(1.18) (VI), welche dasselbe Kohlenstoffgerüst wie Bixin enthält. Die Ausbeute an dieser sehr säureempfindlichen Substanz war leider klein. Sie wurde über ihren Dimethylester, der sich chromatographieren ließ, gereinigt und in gut kristallisierter, anscheinend homogener Form erhalten. In Alkohol weist ihr Absorptionsspektrum Maxima bei 235, 290, 368 m μ auf (Abbild. 1).

Aus dem γ -Propargyl- γ -valerolacton (III) wurden im weiteren das 4-Methyl-4-hydroxy-heptin-(6)-säureamid (VII), das entsprechende Methylamidderivat (VIII), das Benzyltrimethyl-ammoniumsalz der 4-Methyl-4-hydroxy-heptin-(6)-säure (IX) und der 4-Methyl-hepten-(4)-in-(6)-säure-methylester (X) hergestellt.

Die Oxydation des 4-Methyl-hepten-(4)-in-(6)-säure-methylesters (X) mit Sauerstoff bei Gegenwart von CuCl^2 führte zum 3.10-Dimethyl-dodecadien-(3.9)-diin-(5.7)-dicarbonsäure-(1.12)-dimethylester (XI) und dessen Verseifung zur entsprechenden Dicarbonsäure (XII), die gut kristallisiert. Schmp. 167–170°.

Das Absorptionsspektrum der Säure XII weist 8 Maxima auf (vergl. Abbild. 2) und ist demjenigen des Decadien-(2.8)-diin-(4.6)-diols-(1.10)³



mit welchem es dasselbe chromophore System teilt, sehr ähnlich.

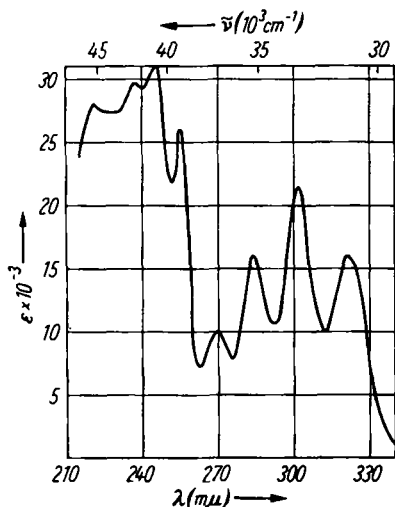


Abbildung 2. Absorptionsspektrum der Dicarbonsäure XII

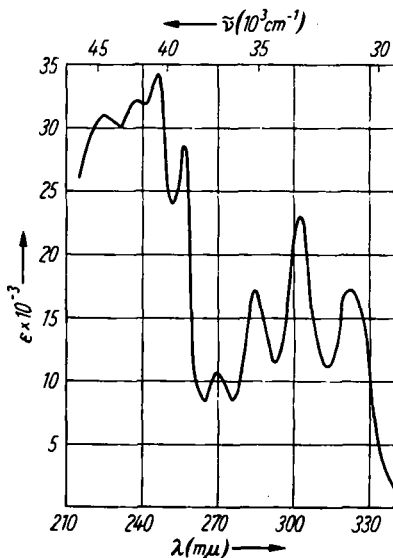


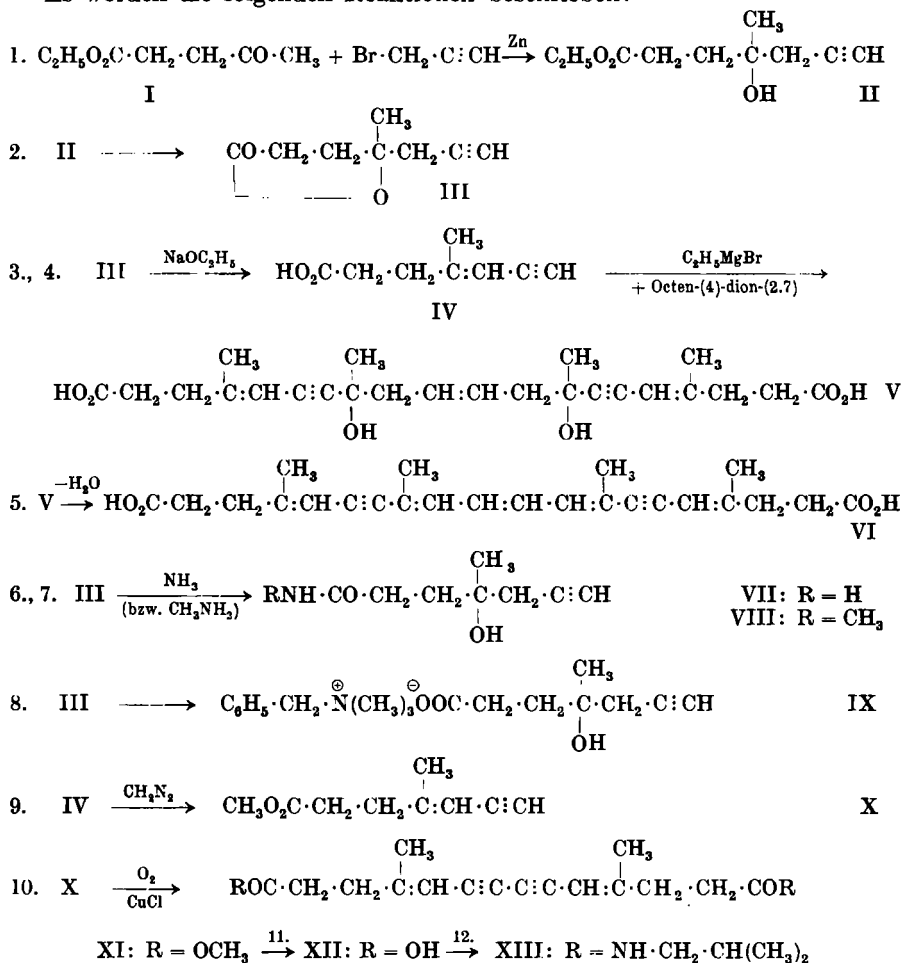
Abbildung 3. Absorptionsspektrum des Bis-isobutylamids XIII

²) Vergl. ähnliche Reaktionen: J. S. Salkind u. Fr. B. Fundyler, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 128 [1936]; K. Bowden, I. Heilbron, E. R. H. Jones u. K. H. Sargent, J. chem. Soc. [London] 1947, 1579.

³) I. Heilbron, E. R. H. Jones u. F. Sondheimer, J. chem. Soc. [London] 1947, 1586.

Da Isobutylamide stark ungesättigter Carbonsäuren bisweilen insektizid wirken⁴⁾, wurde noch das 3.10-Dimethyl-dodecadien-(3.9)-diin-(5.7)-dicarbonsäure-(1.12)-bis-isobutylamid (XIII) dargestellt, welches sich beim langsamen Erhitzen bei 117° zu zersetzen beginnt und bei 128° schmilzt. Sein Spektrum (Abbild. 3) ist mit demjenigen der Säure XII fast identisch.

Es werden die folgenden Reaktionen beschrieben:



Eine orientierende Prüfung des 3.10-Dimethyl-dodecadien-(3.9)-diin-(5.7)-dicarbonsäure-(1.12)-bis-isobutylamids als Kontaktinsektizid gegenüber der Stubenfliege *musca domestica*, welche auf unsere Bitte im Laboratorium der Ciba A.-G., Basel, durchgeführt worden ist, hat ergeben, daß die Substanz eine gewisse kontakt-insektizide Wirkung besitzt, die jedoch spät und nur bei Anwendung von relativ großen Konzentrationen eintritt.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die uns gewährte finanzielle Hilfe bestens und der Ciba A.-G., Basel, für die Prüfung einer Verbindung auf kontakt-insektizide Wirkung.

⁴⁾ Vergl. hierzu z. B. L. Crombie, J. chem. Soc. [London] 1955, 995, 999, 1007.

Beschreibung der Versuche

1. 4-Methyl-4-hydroxy-heptin-(6)-säure-äthylester (II): 18 g Zinkwolle wurden in einem Becherglas mit Wasser bedeckt und mit einigen Tropfen 66-proz. Bromwasserstoffsäure und einigen Tropfen einer Goldchloridlösung versetzt. Nach Einsetzen der Gasentwicklung hat man das Wasser abgegossen und das Zink öfters mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther ausgewaschen und i. Vak. über P_2O_5 1 Stde. bei 95° getrocknet. Das so aktivierte Zink wurde in einem trockenen Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler, mit 100 ccm einer Mischung aus trockenem Äther und Tetrahydrofuran (1:1) bedeckt und die Mischung zum Sieden erhitzt. Nach Einwurf eines Jodkristalles hat man ein Gemisch von 30 g Lävulinsäure-äthylester (I) und 25 g frisch destilliertem Propargylbromid in 60 ccm absol. Äther zugetropft. Die Reaktion setzte langsam ein und dauerte ca. 2 Stunden. Als dann wurde das Reaktionsgemisch noch 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, nach dem Erkalten das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und die Ätherschicht abgetrennt. Die wäßr. Lösung hat man mit Kochsalz gesättigt und 5mal mit je 100 ccm Äther extrahiert. Die äther. Lösung wurde mit einer gesättigten Lösung von Natriumhydrogencarbonat und dann mit Kochsalzlösung ausgewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers i. Vak. blieben 28 g eines gelblichen Öls zurück.

Der Äthylester konnte nicht weiter gereinigt werden, da schon beim Destillieren unter Abspaltung von Äthanol und Bildung von γ -Propargyl- γ -valerolacton (III) Lactonisierung erfolgt⁵⁾.

2. γ -Propargyl- γ -valerolacton (III): 28 g des Äthylesters II wurden in einem Kragenkolben i. Hochvak. destilliert. Ein gelber Vorlauf ging bei 73–88°/1 Torr über. Die Hauptfraktion, bestehend aus 25 g eines gelblichen Öls, destillierte bei 88–93°/1 Torr; diese haben wir erneut destilliert, wobei fast die ganze Menge bei 86–87°/1 Torr überging. Man erhielt 24 g eines farblosen Öls, das sich aber schnell gelb färbt. Ausb. 83% d. Th., bezogen auf Lävulinsäureester (I).

Das γ -Propargyl- γ -valerolacton destilliert bei 58.5–59°/0.07 Torr oder auch unzersetzt im Wasserstrahlpumpenvakuum bei 113–115°. $n_D^{20} = 1.4720$.

Mikrohydrierung: 4.34 mg des Lactons nahmen in Alkohol und Platin als Katalysator die 2.09 Moll. entspr. Menge H_2 auf.

$C_8H_{10}O_2$ (138.2) Ber. C 69.54 H 7.29 Gef. C 69.24 H 7.25

Verseifungszahl: Eine genau eingewogene Menge des Lactons wurde in 20 ccm 95-proz. Alkohol gelöst und mit 15 ccm einer alkohol. Lösung von 1 n NaOH versetzt. Nach 4stdg. Aufbewahren unter CO_2 -Abschluß wurde die überschüssige Natronlauge mit Salzsäure und Phenolphthalein zurücktitriert.

Verseifungszahl: Ber. 270.4 Gef. 279.5, 282.7

3. 4-Methyl-hepten-(4)-in-(6)-säure (IV): 20 g des Lactons III wurden in 20 ccm absol. Alkohol gelöst und mit einer frisch hergestellten Natriumäthylatlösung (3.34 g Natrium in 50 ccm absol. Alkohol) versetzt. Nach 3stdg. Erhitzen im Autoklaven bei 120° wurde die Lösung soweit wie möglich von Alkohol befreit, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit 75 ccm 2 n H_2SO_4 angesäuert. Die wäßr. Lösung hat man mit Kochsalz gesättigt und mit Äther extrahiert. Nach Eindampfen des Lösungsmittels blieb ein rotes Öl zurück, das i. Hochvak. in einem Kugelrohr zunächst von den harzigen Nebenprodukten getrennt wurde. Das bei einer Luftbadtemperatur zwischen 50–120° überdestillierte gelbe Öl wurde i. Hochvak. mittels eines Kragenkolbens fraktioniert. Der Vorlauf ging bei 60–73°/0.1 Torr über, die Hauptfraktion, ein farbloses Öl, bei 74–75°/0.1 Torr. Ausb. 14.5 g (73% d. Th.).

$C_8H_{10}O_2$ (138.2) Ber. C 69.54 H 7.29 Gef. C 69.34 H 7.32

Mikrohydrierung: 2.32 mg der Säure nahmen in Alkohol und Platin als Katalysator die 2.79 Moll. entspr. Menge H_2 auf (93% d. Th.).

⁵⁾ Vergl. eine ähnliche Reaktion R. P. Linstead u. Mitarbb., J. chem. Soc. [London] 1952, 3621.

Absorptionsspektrum: Das Absorptionsmaximum, in Alkohol gemessen, liegt bei 226 m μ ; $\epsilon = 10500$.

Die Titration der endständigen Acetylenbindung¹⁾ wurde durchgeführt, um zu prüfen, in welchem Verhältnis sich die gewünschte Säure mit endständiger Dreifachbindung in dem Präparat vorfindet, falls es sich um eine Mischung von Isomeren handelte.

Die Säure wurde in Alkohol gelöst und nach Zugabe des Indikators (Methylrot und Methyleneblau) mit überschüssiger 10-proz. Silbernitratlösung versetzt. Die Rücktitration erfolgte mit 0.1 *N* NaOH. Gleichzeitig hat man einen Test mit 3-Methyl-pentin-(1)-ol-(3) durchgeführt.

| | Einwaage | Verbrauchte ccm NaOH (0.1214 <i>N</i>) | Gefundene Acetylenverbindung |
|---------------------|----------|---|---------------------------------|
| Test | | | |
| 1. | 0.1832 g | 15.5 | 0.1842 g = 100.7% |
| 2. | 0.1476 g | 12.3 | 0.1465 g = 99.2% |
| Rohe Heptensäure IV | | | |
| 1. | 0.1382 g | 13.1 | 0.2197 g = 79.5% |
| 2. | 0.1336 g | 12.3 | 0.2063 g = 77.5% |

Die Säure IV mit endständiger Acetylenbindung muß demnach in der Isomeren-Mischung zu 75–80% vorhanden sein.

4. 3.7.12.16-Tetramethyl-7.12-dihydroxy-octadecatrien-(3.9.15)-diin-(5.13)-dicarbonsäure-(1.18) (V): In einem trockenen Dreihalskolben, verbunden mit einer Gasmeßeinrichtung, ließ man zu einer Lösung von 17.20 g der Acetylenverbindung IV in 150 ccm trockenem Tetrahydrofuran unter starkem Rühren durch einen Tropftrichter eine äther. Lösung von Äthylmagnesiumbromid (mit Komplexon III titriert) langsam zutropfen; diese enthielt 1.8 Moll. C₂H₅-MgBr auf 1 Mol. angewandte Säure. Die Gasentwicklung war bis zum Zusatz von 1 Mol. Grignard-Lösung rasch, verlangsamte sich dann aber stark, so daß die weitere Umsetzung bei 40° vorgenommen wurde. Gegen Ende der Umsetzung schied sich ein weißer Niederschlag aus. Das entwickelte Äthan entsprach 1.8 Moll. (auf die Säure berechnet). Als die Gasentwicklung aufhörte, hat man die Lösung 1 Stde. unter Rückfluß gekocht und darauf langsam 8.70 g Octen-(4)-dion-(2.7), gelöst in 100 ccm trockenem Äther, zugegeben. Während der Zugabe des Octendions verwandelte sich der weiße Niederschlag in einen gelben, wobei die Lösung immer dunkler wurde, um am Ende der Reaktion kirschrot gefärbt zu sein. Unter starkem Rühren hat man das Gemisch noch 1 Stde. im Sieden gehalten, über Nacht stehengelassen und am folgenden Tag unter Eiskühlung mit 2 *N* H₂SO₄ zersetzt. Die Ätherschicht wurde abgetrennt und die wäßr. Lösung mit Essigester ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte haben wir auf ca. 100 ccm i. Vak. eingengt und darauf die sauren Anteile mit Natriumcarbonatlösung ausgezogen. Nach dem Ansäuern des Extraktes und dem Aufnehmen der freigesetzten Säure in Äther hat man den Ätherauszug über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels blieben 25.0 g eines dunkelroten, viscosen Öls zurück, das aus der rohen Dihydroxy-dicarbonsäure V bestand.

5. 3.7.12.16-Tetramethyl-octadecapentaen-(3.7.9.11.15)-diin-(5.13)-dicarbonsäure-(1.18) (VI): Diese Verbindung wurde aus der Säure V durch Wasserabspaltung, anschließende Veresterung, Reinigung des Dimethylesters durch Chromatographieren und dessen Verseifung gewonnen.

Wasserabspaltung: Die Wasserabspaltung mittels *p*-Toluolsulfonsäure haben wir unter verschiedenen Bedingungen versucht.

| Toluolsulfonsäure in % des Diols | | Zeit des Erhitzens der Lösung zum Sieden | Absorptionsmaxima nach der Wasserabspaltung | | |
|-------------------------------------|-----|---|--|-------|-------|
| | | | mμ | ε | ε |
| a) | 20% | 5 Sek. | 230 | 17000 | 20400 |
| | | | 275 | 9200 | 11600 |
| | | | 295 | 9300 | 11600 |
| | | | 365 | 11600 | 24600 |
| | | | 370 | | 19600 |
| b) | 15% | 20 Sek. | 370 | | |
| c) | 10% | 45 Sek. | 230 | 9600 | |
| | | | 290 | 4200 | |
| | | | 300 | 4200 | |
| | | | 370 | 1600 | |

Die letzte Kolonne gibt die Absorptionsmaxima der nach der Wasserabspaltung, Methylierung und Chromatographierung des Dimethylesters erhaltenen Substanz. Nach diesen Vorversuchen wurde die Wasserabspaltung mit 20% Toluolsulfonsäure und 10 Sek. Erhitzen ausgeführt.

400 mg i. Hochvak. sublimierte *p*-Toluolsulfonsäure wurden in 20 ccm siedendem Toluol gelöst und diese Lösung in einem Guß zu derjenigen von 2.0 g des Diols V in 100 ccm siedendem Benzol hinzugefügt. Die Lösung nahm dabei dunkle Farbe an. Sie wurde 10 Sek. im Sieden gehalten, dann sofort abgekühlt und die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter gegeben, der 100 ccm Benzol auf 30 ccm Wasser enthielt. Beim Durchschütteln wurde die Lösung rot. Die Benzolschicht wurde abgetrennt, nochmals mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Wir haben 25.0 g der Dihydroxy-dicarbonsäure V auf diese Weise in Ansätzen von je 2.0 g der Wasserabspaltung unterworfen. Die nach dem Trocknen vereinigten Ansätze wurden i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Ausb. 23.2 g eines roten, sehr viscosen Öls.

Methylierung: 23.2 g der vorbeschriebenen Säure wurden in trockenem Äther gelöst und solange bei Zimmertemperatur mit einer äther. Diazomethanlösung versetzt, als sich noch Stickstoff entwickelte. Nach 1 Stde. wurde die Lösung i. Vak. eingedampft; es blieben 24.6 g eines roten Öls zurück.

1. Chromatogramm: Der Dimethylester wurde in Benzol gelöst und an Aluminiumoxyd (Brockmann, Aktivität II–III), welches mit Benzol-Petroläther (1:1) vorgewaschen worden war, chromatographiert. Das Chromatogramm haben wir mit folgenden Lösungsmitteln entwickelt:

| | Absorptionsmaxima | |
|---|-------------------|-------|
| | mμ | ε |
| 1. Benzol-Petroläther (4:1) | | |
| Rückstand 8.1 g dünnes, rötliches Öl | 230 | 27000 |
| | 290 | 3200 |
| | 370 | 4800 |
| 2. Benzol-Petroläther (4:1) | 230 | 24400 |
| Rückstand 1.1 g rotes Öl | 275 | 6500 |
| | 370 | 6800 |
| 3. Benzol | | |
| Rückstand 0.6 g rotes Öl | 230 | 22000 |
| | 360 | 3400 |
| 4. Benzol | | |
| Rückstand 0.3 g braunes Öl | 230 | 16700 |
| 5. Methanol | | |
| Rückstand 14.3 g dunkles, viscoses Öl | keine Absorption | |

2. Chromatogramm: Die Fraktionen 1 und 2, insgesamt 9.2 g, haben wir zusammen nochmals auf Al_2O_3 (Aktivität II–III) chromatographiert. Die Kolonne wurde mit Benzol-Petroläther gewaschen und mit folgenden Lösungsmitteln entwickelt:

| | Absorptionsmaxima | |
|---|-------------------|------------|
| | $m\mu$ | ϵ |
| 1a) Benzol-Petroläther (4:1) | 230 | 30000 |
| Rückstand 5.4 g sehr dünnes, gelbrotes Öl ... | 370 | 0 |
| 2a) Benzol-Petroläther (4:1) | 230 | 19300 |
| Rückstand 1.3 g rotes Öl | 275 | 10200 |
| | 290 | 9400 |
| | 370 | 20500 |
| 3a) Benzol | 230 | 19200 |
| Rückstand 0.4 g rotes Öl | 270 | 9200 |
| | 360 | 6900 |
| 4a) Benzol-Äther (1:1) | 230 | 10500 |
| Rückstand 0.1 g | 360 | 3000 |
| 5a) Methanol | | |
| Rückstand dunkel, halbfest | keine Absorption | |

3. Chromatogramm: Die mittleren Fraktionen aus den beiden ersten Chromatogrammen, d.h. 3., 4., 3a., 4a., insgesamt 1.4 g, hat man zusammen erneut auf Al_2O_3 (Aktivität II–III) chromatographiert; dabei ergaben sich die folgenden Fraktionen:

| | $m\mu$ | ϵ |
|-------------------------------------|--------|------------|
| 1 b) Benzol-Petroläther (1:1) | 220 | 22600 |
| Rückstand 0.2 g rötliches Öl | 290 | 6600 |
| | 370 | 10800 |
| 2b) Benzol | 230 | 23200 |
| Rückstand 0.2 g rotes Öl | 370 | 3600 |
| 3b) Benzol | 230 | 15400 |
| Rückstand 0.2 g dunkles Öl | 350 | 3900 |

0.8 g blieben in den obersten Teilen der Säulen als eine braune, schmutzige Zone zurück.

4. Chromatogramm: Die Fraktionen, aus dem 2. und 3. Chromatogramm (2a und 1b) gewonnen, wurden zusammen auf Al_2O_3 (Aktivität II–III) erneut chromatographiert. Wir lösten das rote Öl, welches 1.5 g wog, in Benzol-Petroläther und trugen es auf einer Säule (35×4 cm) auf. Die Entwicklung erfolgte mit Petroläther, wobei sich drei, sehr scharf voneinander getrennte Zonen bildeten, eine untere, breite, gelbliche; eine mittlere sehr dünne und orange gefärbte, und eine schmale, braune Zone am obersten Teil der Säule. Nach der Entwicklung wurde die Säule zerschnitten und die Fraktionen mit Äther eluiert. Nach dem Eindampfen des Lösungsmittels i. Vak. ergaben sich die folgenden Rückstände:

| | Absorptionsmaxima | |
|--|-------------------|------------|
| | $m\mu$ | ϵ |
| 1. 1.2 g rotes Öl, roher Dimethylester der 3.7.12.16-Tetramethyl-octadecapentaen-(3.7.9.11.15)-diin-(5.13)-dicarbonsäure-(1.18) (VI) | 230 | 18600 |
| | 275 | 8900 |
| | 290 | 8100 |
| | 370 | 14500 |

2. 0.1 g rotes Öl (enthält praktisch nichts mehr von der gewünschten Verbindung)

3. Kleiner, dunkler, halbfester Rückstand.

3.7.12.16-Tetramethyl-octadecapentaen-(3.7.9.11.15)-diin-(5.13)-dicarbonsäure-(1.18) (VI): Eine Lösung von 1.2 g des Dimethylesters, gewonnen aus den Chromatogrammen, in 20 ccm Methanol wurde mit 3.3 ccm einer 2 n Lösung von Kaliumhydroxyd in 80-proz. Methanol versetzt und 2 Stdn. unter Rückfluß in Stickstoffatmosphäre gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Methanol so weit wie möglich i. Vak. entfernt und nach Zugabe von Wasser die neutralen Stoffe mit Äther extrahiert (dieser unverseifte Anteil bestand aus 0.2 g eines roten Öls). Die wäßr. Lösung wurde auf 0° abgekühlt und langsam mit der berechneten Menge verd. Schwefelsäure angesäuert. Nach der Extraktion mit Äther und der Aufarbeitung erhielten wir 1.0 g eines roten Öls. Dieses wurde in Essigester gelöst, die Flüssigkeit bis zur Trübung mit Petroläther versetzt und über Nacht bei -20° stehengelassen. Dabei schied sich ein geringer Niederschlag aus, der, von den Mutterlaugen getrennt und nochmals aus Essigester-Petroläther umkristallisiert, schöne, gelbe, blättrige Kristalle ergab. Diese wurden filtriert und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 5–10 mg. Die Verbindung zersetzt sich beim langsamen Erhitzen von ca. 100° an, wobei sie immer dunkler wird. Bei 150° ist die Substanz rot geworden und bei 200° ist sie geschmolzen.

Das Absorptionsspektrum, gemessen im Unicam-Spektrophotometer SP 500, wurde in Alkohol aufgenommen und ergab die folgenden Maxima:

| mμ | ε |
|-----|-----------------------|
| 235 | 23800 |
| 290 | 7400 |
| 368 | 49000 (log ε = 4.690) |

$C_{24}H_{28}O_4$ (380.4) Ber. C 75.76 H 7.42 Gef. C 75.54 H 7.49

Aus den Mutterlaugen konnten wir durch Kristallisation noch ca. 5–10 mg etwas weniger reine Kristalle gewinnen.

6. 4-Methyl-4-hydroxy-heptin-(6)-säureamid (VII): Eine Lösung von 1 g des Lactons III in 15 ccm absol. Alkohol wurde bei -10° mit trockenem Ammoniak gesättigt, 1 Tag bei 0° und 1 Tag bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach dem Eindampfen blieb das Amid als dickes, gelbliches Öl, das, in einem Kugelrohr bei 0.02 Torr und einer Luftbadtemperatur von 70–80° destilliert, farblos überging.

$C_8H_{13}O_2N$ (155.2) Ber. C 61.90 H 8.44 Gef. C 61.81 H 7.91

7. 4-Methyl-4-hydroxy-heptin-(6)-säure-methylamid (VIII): 1 g des Lactons III, gelöst in 15 ccm absol. Alkohol, wurde bei -10° mit 1 g wasserfreiem Methylamin versetzt und 1 Tag bei 0° und 1 Tag bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach Entfernung des überschüss. Methylamins und des Alkohols i. Vak. kristallisierte das Methylamid aus. Nach einmaliger Umkristallisation aus Essigester-Benzol war die Verbindung rein. Ausb. 0.850 g (70% d. Th.).

Die schneeweißen Kristalle, leicht löslich in Wasser, Äthanol, Methanol, Tetrahydrofuran, löslich in der Wärme in Essigester, Benzol, Chloroform, unlöslich in Äther und Petroläther, lassen sich bei 100–110°/0.02 Torr sublimieren. Schmp. 82–84°.

Die Reaktion auf Acetylengruppen mit Silbernitrat in Alkohol fiel positiv aus.

$C_8H_{15}O_2N$ (169.2) Ber. C 63.88 H 8.93 N 8.28 Gef. C 63.95 H 8.77 N 8.12

8. Benzyltrimethyl-ammoniumsalz der 4-Methyl-4-hydroxy-heptin-(6)-säure (IX): 14 g Benzyltrimethyl-ammoniumhydroxyd (hergestellt durch Ausschütteln einer 62-proz. Chloridlösung mit Silberoxyd) wurden zu 11.6 g des Lactons III gegeben und solange unter Rückfluß gekocht, bis die Lösung neutral reagierte. Nach dem Eindampfen i. Vak. entstand ein sehr dickes, gelbes Öl. Dieses wurde mehrere Stunden i. Hochvak. über P_2O_5 getrocknet; es kristallisierte dabei aber nicht. Erst nachdem es in trockenem Tetrahydrofuran gelöst worden war, trat nach kurzem Rühren Kristallisation ein. Das Salz wurde filtriert und getrocknet. Ausb. 25 g.

Die weißen, sehr hygroskopischen Kristalle sind in Wasser, Alkohol und Aceton löslich, in Äther, Tetrahydrofuran und Benzol unlöslich. Schmp. 137–138°.

Nach Umkristallisation aus Aceton-Benzol und Trocknen i. Hochvak. gab die Analyse folgende Werte:

$C_{18}H_{27}O_3N$ (305.4) Ber. C 70.78 H 8.91 N 4.58 Gef. C 69.50 H 9.09 N 4.41

9. 4-Methyl-hepten-(4)-in-(6)-säure-methylester (X): Eine Lösung von 1 g der Säure IV in Tetrahydrofuran wurde bei 0° mit der berechneten Menge einer titrierten Lösung von frisch hergestelltem Diazomethan in Äther langsam versetzt. Die Reaktion erfolgte momentan. Das Tetrahydrofuran wurde i. Vak. abgedampft, das zurückgebliebene Öl in Äther gelöst und mit Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt; es waren aber keine sauren Anteile mehr anwesend. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde der Äther i. Vak. entfernt und der Rückstand, ein rötliches Öl, i. Hochvak. im Kugelrohr destilliert. Badtemperatur 65–70°/0.02 Torr. Man erhielt ein gelbliches Öl. Bei erneuter Destillation im Kugelrohr ging dieser Methylester schon bei 70–75° Luftbadtemperatur i. Vak. der Wasserstrahlpumpe über. Er war jetzt farblos, wurde aber an der Luft rasch gelb. Trotz nochmaliger Destillation gab der Ester keine genauen Analysenwerte.

$C_9H_{12}O_2$ (152.2) Ber. C 71.03 H 7.95 OCH_3 20.39 Gef. C 70.31 H 8.01 OCH_3 19.15

10. 3.10-Dimethyl-dodecadien-(3.9)-diin-(5.7)-dicarbonsäure-(1.12)-dimethylester (XI): Zu der Mischung von 10 g CuCl und 16 g Ammoniumchlorid in 50 ccm Wasser gab man langsam bei 55° unter starkem Rühren eine Lösung von 3.2 g des Methylesters X in 3 ccm Alkohol. Dann wurde durch das Reaktionsgemisch, das aus 2 Schichten bestand, während 1 Stde. Luft geleitet, wobei die Temperatur auf 55° gehalten worden ist. In der Mischung, die eine dunkelbraune Farbe angenommen hatte, schied sich ein gelbes, halbfestes Produkt aus. Nach dem Abkühlen wurde mit verd. Schwefelsäure versetzt, die wäBr. Lösung 3 mal mit je 100 ccm Essigester extrahiert, die vereinigten Extrakte mit Ammoniumchloridlösung gewaschen und getrocknet. Nach dem Eindampfen des Lösungsmittels blieben 2.5 g eines gelb-braunen Öles zurück; bei dessen Destillation im Kugelrohr ging bei einer Luftbadtemperatur von 70–100° und 0.02 Torr das Ausgangsmaterial, bei 160–170° ein dickes, gelbliches Öl über, das sich schnell rot färbte. Ausb. 1.9 g (60%).

Mikrohydrierung: 3.49 mg des Dimethylesters nahmen in Alkohol und Platin als Katalysator die 5.62 Moll. entspr. Menge H_2 auf (93.7% d. Th.).

Das Absorptionsspektrum, gemessen in Alkohol, ergab die folgenden Maxima:

| | | | | | | | |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| m μ | 219 | 245 | 256 | 270 | 284 | 302 | 321 |
| ϵ | 28400 | 30000 | 25000 | 10200 | 15500 | 20000 | 15000 |

$C_{18}H_{22}O_4$ (302.4) Ber. C 71.50 H 7.33 OCH_3 20.53 Gef. C 71.14 H 7.35 OCH_3 20.17

11. 3.10-Dimethyl-dodecadien-(3.9)-diin-(5.7)-dicarbonsäure-(1.12) (XII): Eine Lösung von 2.0 g des Dimethylesters XI in 10 ccm Methanol wurde mit 7.0 ccm einer 2 n Lösg. von Kaliumhydroxyd in 80-proz. Methanol versetzt und 1½ Stdn. unter Rückfluß bei 70° in Stickstoffatmosphäre gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Methanol soweit wie möglich i. Vak. entfernt, die Flüssigkeit nach Zugabe von Wasser und verd. Schwefelsäure mit Äther extrahiert, der Extrakt über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Die Säure kristallisierte dabei direkt im Kolben. Sie ist in den meisten organischen Lösungsmitteln und in heißem Wasser leicht löslich, unlöslich in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff. Nach Umkristallisation aus Äther wurde sie i. Hochvak. getrocknet. Schmp. 167–170°. Ausb. 165 mg..

$C_{16}H_{18}O_4$ (274.3) Ber. C 70.05 H 6.60 Gef. C 70.13 H 6.69

Absorptionsspektrum: Die Säure zeigt, in Alkohol gemessen, 8 Absorptionsmaxima:

| | | | | | | | | |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| m μ | 221 | 238 | 246 | 255 | 270 | 284 | 302 | 321 |
| ϵ | 28000 | 29500 | 31000 | 25800 | 10000 | 15900 | 21400 | 16000 |

12. 3.10-Dimethyl-dodecadien-(3.9)-diin-(5.7)-dicarbonsäure-(1.12)-bis-isobutylamid (XIII): 0.38 g der Säure XII wurden mit frisch destilliertem Thionylchlorid versetzt, bis sie gelöst waren. Nach ½ stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde das überschüss. Thionylchlorid i. Vak. entfernt, das zurückgebliebene Säurechlorid mit 10 ccm trockenem Benzol aufgenommen und zu dieser Lösung eine solche von 0.25 g Isobutylamin (2.5 Moll. auf 1 Mol. angewandte Säure) in 10 ccm Benzol zugegeben, wobei sich sofort ein krist. Niederschlag ausschied. Das Reaktionsgemisch blieb

über Nacht stehen, wurde am folgenden Tag i. Vak. eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Essigester extrahiert. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Essigesterextraktes blieb ein festes Produkt zurück. Das Amid wurde 2mal aus warmem Benzol umkristallisiert. Ausb. 0.17 g. Die Verbindung zersetzt sich beim langsamen Erhitzen bei 117° und schmilzt bei 128°.

$C_{24}H_{36}O_2N_2$ (384.5) Ber. C 74.95 H 9.44 N 7.29 Gef. C 74.89 H 9.62 N 7.33

Absorptionsspektrum: In Alkohol zeigt das Amid die folgenden Maxima:

| | | | | | | | | |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| m μ | 226 | 238 | 246 | 257 | 270 | 285 | 303 | 322 |
| ϵ | 30800 | 32200 | 34200 | 28300 | 10600 | 17200 | 23000 | 17200 |

55. Erik Hägglund, Hermann Richtzenhain und Elisabeth Dryselius: Über ein methoxylhaltiges Kohlenhydrat im Fichtenholz

[Aus der holzchemischen Abteilung des Schwedischen Holzforschungsinstituts, Stockholm]
(Eingegangen am 15. Oktober 1955)

Herrn Professor Dr. K. Freudenberg zum 70. Geburtstag gewidmet

Aus den sauren Hydrolyseprodukten von Fichtenholz und Fichtenholz-Holocellulose wurden chromatographisch Kohlenhydrate mit einem OCH_3 -Gehalt bis zu 6.5% isoliert. Es wird vermutet, daß es sich um noch unreine methoxylhaltige Aldobionsäuren handelt.

Bei der üblichen Bestimmung des Lignins mit starker Schwefelsäure wird erfahrungsgemäß nicht das gesamte Methoxyl des Fichtenholzes im isolierten Lignin wiedergefunden¹⁾. Die Menge des nicht wiedergefundenen Methoxyls schwankt zwischen 10 und 16% des Gesamtmethoxylgehalts. Dieser liegt bei durchschnittlich 5.1%, wenn das Methoxyl nach Vieböck-Schwappach bestimmt wird. Bei der direkten Bestimmung des gebildeten Methyljodids als Tetramethylammoniumjodid liegt der Wert um etwa 0.2% niedriger, weil nach Th. Ploetz²⁾ und G. Gran³⁾ aus Kohlenhydraten eine Substanz gebildet wird, welche bei der üblichen Bestimmung etwas Methoxyl vortäuscht. Es ist eine weitere Erfahrungstatsache⁴⁾, daß die durch Abbau des Lignins mit Hilfe starker Oxydationsmittel wie Chlor, Chlordioxyd oder Natriumchlorit aus Holz dargestellte Holocellulose trotz negativer Ligninreaktionen noch Methoxyl enthält, dessen Menge bis zu 17% des Holzmethoxyls betragen kann. Diese nach verschiedenen Methoden feststellbare, bisher ungeklärte Methoxylmenge gab u. a. Anlaß zu der Vermutung, daß sie einem „Proto-

¹⁾ K. Freudenberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 754 [1940]; K. Freudenberg, W. Lautsch u. G. Piazzolo, Cellulosechemie **22**, 97 [1944]; K. Storch, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2367 [1935]; Th. Ploetz, Holz Roh- u. Werkstoff **4**, 21 [1941]; E. E. Harris, E. C. Sherrard u. R. L. Mitchell, J. Amer. chem. Soc. **56**, 889 [1934].

²⁾ Unveröffentlicht.

³⁾ Svensk Papperstidn. **56**, 179 [1953].

⁴⁾ E. Hägglund u. O. Sandelin, Papierfabrikant **32**, 253 [1934]; E. Hägglund, Chemistry of Wood, Academic Press Inc. New York 1951, S. 331; G. Jayme u. F. Finck, Cellulosechemie **22**, 102 [1944]; A. v. Wacek u. D. Schroth, Papier **4**, 410 [1950]; Holz Roh- u. Werkstoff **9**, 7 [1951].