

d. Th.). Farb- und geruchlose Kristalle, die bei etwa 149° unter Zersetzung schmelzen. Löslichkeiten wie voranstehend.

$C_4H_6N_2S_2$  (146.2) Ber. N 19.16 Gef. N 18.88

5-Methylamino-3-methyl-1.2.4-thiodiazol ( $V$ ,  $R=CH_3$ ): 2.7 g  $I$  ( $R=CH_3$ ) (0.02 Mol) wurden in 5 ccm Äthanol gelöst und unter Kühlung zu 25 ccm einer äthanolischen Methylamin-Lösung (Methylamin im Überschuß) gegeben. Nach 2 Stdn. verdampfte man das Lösungsmittel und extrahierte den Rückstand 3 mal mit je 20 ccm Äther. Der Extrakt hinterließ farblose Nadelchen, die aus Ligroin umkristallisiert wurden. Ausb. 2.5 g (97% d. Th.), Schmp. 96°. Die entfernt pyridinähnlich riechende Verbindung ist leicht löslich in Methanol, Aceton, Äther und Benzol, mäßig in Wasser, schwer in Ligroin.

$C_4H_7N_3S$  (129.2) Ber. N 32.52 Gef. N 32.23

5-Methylamino-3-äthyl-1.2.4-thiodiazol ( $V$ ,  $R=C_2H_5$ ): Analog voranstehender Verbindung. Farblose Nadeln von pyridinartigem Geruch, Schmp. 70°. Löslichkeiten wie voranstehend.

$C_5H_9N_3S$  (143.2) Ber. N 29.36 Gef. N 29.13

Bestimmung der Aciditätskonstanten: 0.01  $m$  wäbr. Lösungen von II ( $R=C_2H_5$ ) und IV ( $R=CH_3$ ) wurden bei 25° mit 1 Äquiv. 0.1  $n$  NaOH stufenweise titriert. Die jeweils mit Glas- und Kalomelektrode ermittelten  $p_H$ -Werte wurden nach

$$p_{Ka} = p_H + \log \frac{c_{AH} - c_{H^+}}{c_A + c_{H^+}} \quad \text{ausgewertet.}$$

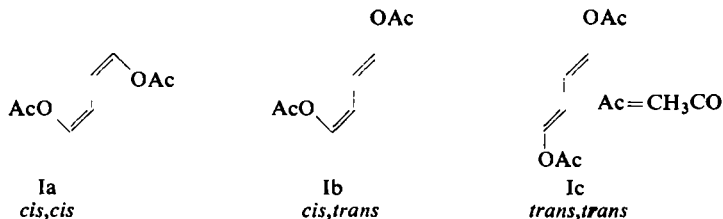
HANS HERLOFF INHOFFEN, JOST HEIMANN-TROSSEN,  
HANS MUXFELDT und HANS KRÄMER

## ÜBER DIE STEREOISOMEREN 1.4-DIACETOXY-BUTADIENE-(1.3)

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig  
(Eingegangen am 20. November 1956)

Darstellung und Eigenschaften des *cis,cis*- und *cis,trans*-1.4-Diacetoxy-butadiens-(1.3) (Ia und Ib) werden beschrieben.

Im Rahmen von Untersuchungen über den Aufbau teilhydrierter substituierter Tetracene waren wir an einem einfachen und ergiebigen Verfahren zur Darstellung von 1.4-Diacetoxy-butadienen-(1.3) (Ia—c) interessiert. Von den drei möglichen Stereoisomeren Ia, Ib und Ic ist eines bereits von R. CRIGEE, W. HÖRAUF und W. D.

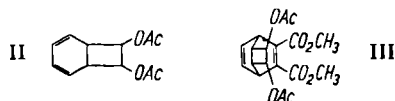


SCHELLENBERG<sup>1)</sup> beschrieben. Es läßt sich nach W. REPPE, O. SCHLICHTING, K. KLÄGER und T. TOEPEL<sup>2)</sup> gewinnen, indem man an 7.8-Diacetoxy-bicyclo-[0.2.4]-octadien-(2.4)

<sup>1)</sup> Chem. Ber. 86, 126 [1953].

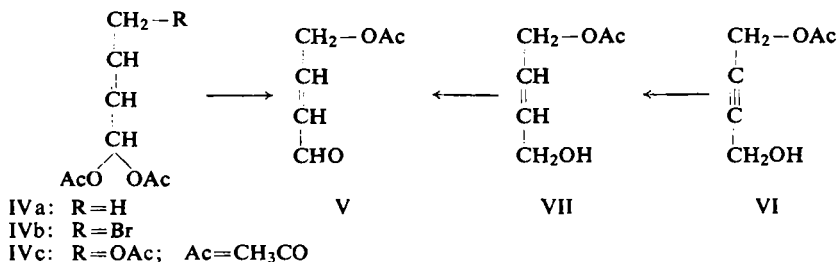
<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. 560, 1 [1948].

(II) Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester anlagert und das entstandene Dienaddukt III einer thermischen Spaltung unterwirft. Dem auf diesem Wege dargestellten, in sei-

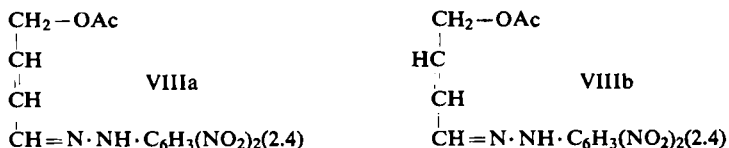


ner Konstitution eindeutig geklärten 1,4-Diacetoxy-butadien-(1.3) wurde wegen seines ausgezeichneten Kristallisationsvermögens und der Leichtigkeit, mit der es Maleinsäure-anhydrid addiert, die *trans,trans*-Konfiguration Ic zugeordnet<sup>1)</sup>.

Die 1,4-Diacetoxy-butadiene-(1.3) Ia–c stellen die stereoisomeren Di-enolacetate des Succindialdehyds dar. Wir haben die Enolacetylierung des Succindialdehyds aber nicht untersucht, da er nur relativ schwer zugänglich ist<sup>3)</sup> und daher für uns als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Ia–c nicht in Frage kam. Besser geeignet schien uns das aus Crotonaldehyd-diacetat (IVa) über  $\gamma$ -Brom-crotonaldehyd-diacetat (IVb) leicht zu bereitende  $\gamma$ -Acetoxy-crotonaldehyd-diacetat (IVc)<sup>4)</sup>. Trotz zahlreicher Versuche gelang es uns jedoch nicht, durch thermische Abspaltung von Essigsäure aus IVc auch nur zu Spuren von 1,4-Diacetoxy-butadienen-(1.3) zu gelangen. Wir wandten uns daher der Frage zu, ob man durch Enol-acetylierung von  $\gamma$ -Acetoxy-crotonaldehyd (V) die Isomeren Ia–c darstellen könne.



Den bisher nicht beschriebenen  $\gamma$ -Acetoxy-crotonaldehyd (V) erhielten wir bei der Verseifung von IVc mit Wasser in 40-proz. Ausbeute als blaßgelbe, leicht zersetzliche Flüssigkeit von schwach stechendem Geruch. V liefert mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin ein in gelben Nadeln kristallisierendes 2,4-Dinitro-phenylhydrazon vom Schmp. 140° (VIIIa) und ein in Form orangeroter Blättchen kristallisierendes vom Schmp. 164° (VIIIb).



Die Analysenwerte von VIIIa und VIIIb passen gut auf die Formel des  $\gamma$ -Acetoxy-crotonaldehyd-2,4-dinitro-phenylhydrazons, und die Absorptionskurven im Spektrum des sichtbaren und ultravioletten Bereichs sind praktisch identisch. Unterschiede ergeben sich aber beim Vergleich der Infrarotspektren. VIIIa unterscheidet sich von

<sup>3)</sup> J. FAKSTORP, D. RALEIGH und L. E. SCHNIEPP, J. Amer. chem. Soc. **72**, 869 [1950].

<sup>4)</sup> H. SCHMID und E. GROB, Helv. chim. Acta **32**, 77 [1949].

VIIIb durch eine intensive Bande bei  $13.15\ \mu$ , die einer CH-Deformationsschwingung senkrecht zu einer *cis*-C,C-Doppelbindungsebene zugeordnet werden könnte<sup>5)</sup>. In Ergänzung hierzu hat VIIIb im Bereich der CH-Deformationsschwingungen senkrecht zu einer *trans*-C,C-Doppelbindung eine starke Bande bei  $10.16\ \mu$ , die dem Isomeren VIIIa fehlt. Wir vermuten daher, daß VIIIa und VIIIb die 2.4-Dinitro-phenylhydrazone der beiden stereoisomeren  $\gamma$ -Acetoxy-crotonaldehyde (V) darstellen, und daß VIIIa die *cis*- und entsprechend VIIIb die *trans*-Konfiguration zuzuordnen ist.

In guter Übereinstimmung hiermit stehen die folgenden Befunde: Bei der katalytischen Hydrierung von Butin-(2)-diol-(1.4)-monoacetat (VI)<sup>6)</sup> erhielten wir *cis*-Buten-(2)-diol-(1.4)-monoacetat (VII), das bei Oxydation unter geeigneten Bedingungen *cis*- $\gamma$ -Acetoxy-crotonaldehyd (V) liefern sollte, vorausgesetzt, daß unter den angewandten Reaktionsbedingungen keine Isomerisierung eintritt. Tatsächlich erhielten wir den Aldehyd V bei der Oxydation von VII mit Mangandioxyd in 19-proz. Ausbeute. Mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in 50-proz. Essigsäure lieferte das so gewonnene Präparat fast ausschließlich das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon VIIIa. VIIIb entstand nur in Spuren.

Als der  $\gamma$ -Acetoxy-crotonaldehyd (V) den Reaktionsbedingungen einer Enolacetylierung mit Natriumacetat und Acetanhydrid unterworfen wurde, erhielten wir bei der anschließenden Hochvakuumdestillation eine Fraktion, die in der Vorlage teilweise kristallisierte. Aus ihr ließen sich zwei kristalline Verbindungen vom Schmp.  $34$  bis  $36^\circ$  und  $101 - 102^\circ$  isolieren. Beide haben im UV-Absorptionsspektrum ein intensives Maximum bei  $246\text{m}\mu$  und ihre Analysenwerte passen gut auf die Summenformel des 1.4-Diacetoxy-butadiens-(1.3). Bei der Verseifung mit  $0.6n$  HCl liefern sie Succindialdehyd, der als Bis-4-nitro-phenylhydrazon identifiziert wurde. Aus diesen Befunden geht eindeutig hervor, daß bei der Enolacetylierung von V zwei stereoisomere 1.4-Diacetoxy-butadiene-(1.3) entstehen.

Da der sehr instabile  $\gamma$ -Acetoxy-crotonaldehyd (V) nur mit 40-proz. Ausbeute aus  $\gamma$ -Acetoxy-crotonaldehyd-diacetat (IVc) darstellbar ist, haben wir noch einmal geprüft, ob man durch Behandlung von IVc mit Acetanhydrid und Natriumacetat direkt zu den 1.4-Diacetoxy-butadienen-(1.3) gelangen kann. Das ist in der Tat der Fall. Wir erhielten in 58-proz. Ausbeute das gleiche Gemisch der zwei isomeren 1.4-Diacetoxy-butadiene-(1.3) wie bei der Enolacetylierung des  $\gamma$ -Acetoxy-crotonaldehyds (V). Setzt man IVc dagegen mit Acetanhydrid und *p*-Toluolsulfonsäure um, so entsteht in hoher Ausbeute ausschließlich das Isomere vom Schmp.  $34 - 36^\circ$ .

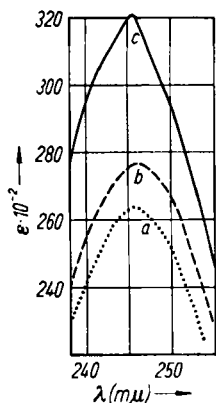
Wir hegten zunächst die Vermutung, daß unser 1.4-Diacetoxy-butadien-(1.3) vom Schmp.  $101 - 102^\circ$  mit dem von R. CRIGEE, W. HÖRAUF und W. D. SCHELLENBERG<sup>1)</sup> untersuchten Präparat (Schmp.  $103 - 104^\circ$ ) identisch sei. Das ist jedoch nicht der Fall, denn eine uns freundlicherweise von Herrn Professor CRIGEE zur Verfügung gestellte Probe gab im Gemisch mit unserem Präparat eine deutliche Schmelzpunktsdepression. Damit war sicher, daß wir die beiden noch unbekannten stereoisomeren 1.4-Diacetoxy-butadiene-(1.3) in Händen hatten, und es blieb noch die Frage zu klären, welche Konfigurationen den einzelnen Isomeren zuzuordnen sind.

<sup>5)</sup> K. LUNDE und L. ZECHMEISTER, Acta chem. scand. **8**, 1421 [1954].

<sup>6)</sup> G. DUPONT, R. DULOU und G. LEFEBVRE, Bull. Soc. chim. France **1954**, 816.

## DIE KONFIGURATIONEN DER DREI 1,4-DIACETOXY-BUTADIENE-(1.3)

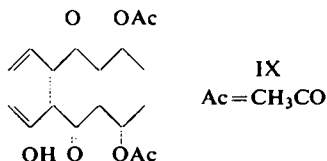
Die UV-Absorptionsspektren aller drei stereoisomeren 1,4-Diacetoxy-butadiene-(1.3) (Abbild. 1) haben bei  $246\text{ m}\mu$  ein starkes Maximum. In Übereinstimmung mit der Annahme von R. CRIGEE, W. HÖRAUF und W.D. SCHELLENBERG<sup>1)</sup>, daß dem von ihnen untersuchten 1,4-Diacetoxy-butadien-(1.3) die *trans,trans* Konfiguration (Ic) zukomme, liegt die maximale Extinktion dieses Isomeren höher als die der von uns dargestellten.



Abbild. 1. UV-Absorption von Ia (Kurve a), Ib (Kurve b) und Ic (Kurve c) in Methanol

Nach K. LUNDE und L. ZECHMEISTER<sup>5)</sup> haben die IR-Absorptionsspektren konjugierter *trans,trans*-Diene zwischen  $10.0$  und  $10.6\text{ }\mu$  eine starke Bande, die einer CH-Deformationsschwingung senkrecht zur *trans*-Doppelbindungsebene entspricht. *cis,trans*-konjugierte Diene weisen in diesem Bereich zwei oder drei Banden auf und darüber hinaus noch eine um  $12.9\text{ }\mu$ , dem Absorptionsbereich einer CH-Deformationsschwingung senkrecht zur Ebene der *cis*-Doppelbindung. Dementsprechend absorbieren *cis,cis*-konjugierte Diene nur im Gebiet um  $12.9\text{ }\mu$ , nicht aber zwischen  $10.0$  und  $10.6\text{ }\mu$ . Dem von R. CRIGEE, W. HÖRAUF und W.D. SCHELLENBERG<sup>1)</sup> untersuchten 1,4-Diacetoxy-butadien-(1.3) ist auch auf Grund seines IR-Absorptionsspektrums (Abbild. 2) die *trans,trans*-Konfiguration Ic zuzuordnen, denn es hat eine starke Absorptionsbande bei  $10.55\text{ }\mu$ . Unser Dien vom Schmp.  $34-36^\circ$  absorbiert schwach bei  $10.23\text{ }\mu$ , sowie stark bei  $10.63\text{ }\mu$  und  $13.20\text{ }\mu$  (Abbild. 2). Ihm muß demnach die *cis,trans*-Konfiguration Ib zukommen, während das Isomere vom Schmp.  $101-102^\circ$  die *cis,cis*-Konfiguration Ia haben muß, da es bei  $13.17\text{ }\mu$  eine Absorptionsbande aufweist und zwischen  $10.0$  und  $10.6\text{ }\mu$  nicht absorbiert (Abbild. 2).

Um die obigen Befunde weiter zu erhärten, haben wir schließlich noch das Verhalten der drei isomeren 1,4-Diacetoxy-butadiene-(1.3) bei der Dienreaktion verglichen. Als dienophile Komponente verwandten wir Juglon (5-Hydroxy-naphthochinon-(1.4)), das mit unserem 1,4-Diacetoxy-butadien-(1.4) vom Schmp.  $34-36^\circ$  neben 1-Hydroxy-anthrachinon ein in farblosen Nadeln kristallisierendes Dienaddukt IX liefert. Aus

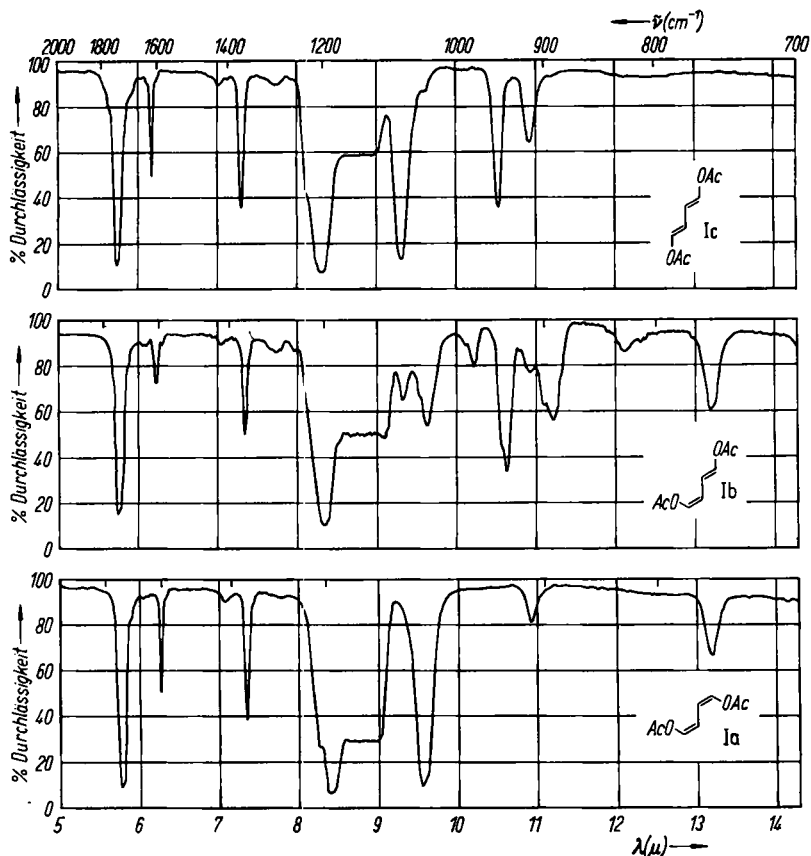


IX werden sowohl in Lösung als auch in festem Zustand die zu den Carbonylgruppen  $\beta$ -ständigen Acetoxygruppen schon bei Zimmertemperatur langsam als Essigsäure eliminiert, wobei IX in 1-Hydroxy-anthrachinon übergeht.

Juglon, das Dienaddukt IX und 1-Hydroxy-anthrachinon lassen sich durch Chromatographie an saurem Kieselgel<sup>7)</sup> sauber trennen. Um qualitative Aussagen über

<sup>7)</sup> H. BROCKMANN und H. MUXFELDT, Chem. Ber. **89**, 1379 [1956].

das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Umsetzung von Juglon mit den drei isomeren 1.4-Diacetoxy-butadienen-(1.3) machen zu können, haben wir je-



Abbild. 2. IR-Spektren. *trans,trans*-1.4-Diacetoxy-butadien-(1.3) (Ic); *cis,trans*-1.4-Diacetoxy-butadien-(1.3) (Ib); *cis,cis*-1.4-Diacetoxy-butadien-(1.3) (Ia); in  $\text{CHBr}_3$

weils 50mg Juglon mit 158mg der einzelnen Diene 1 Stde. auf  $110^\circ$  erhitzt und anschließend nicht umgesetztes Juglon quantitativ bestimmt. Nach den aus der Tabelle ersichtlichen Ergebnissen dieser Versuche ist in Übereinstimmung mit dem physikalischen Verhalten der 1.4-Diacetoxy-butadiene-(1.3) dem Isomeren vom Schmp.  $103-104^\circ$  die *trans,trans*-Konfiguration Ic, dem bei  $34-36^\circ$  schmelzenden Isomeren die *cis,trans*-Konfiguration Ib und dem bei  $101-102^\circ$  schmelzenden die *cis,cis*-Konfiguration Ia zuzuordnen.

In die Reaktion eingesetztes 1.4-Diacetoxy-butadien-(1.3)	Juglon	Reaktionsprodukte	
		IX	1-Hydroxy-anthracinon
Dien vom Schmp. $103-104^\circ$ Ic	—	22 %	77 %
Dien vom Schmp. $34-36^\circ$ Ib	52 %	9 %	38 %
Dien vom Schmp. $101-102^\circ$ Ia	95 %	—	Spur

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE \*)

$\gamma$ -Acetoxy-crotonaldehyd (V) aus  $\gamma$ -Acetoxy-crotonaldehyd-diacetat (IVc): 80 g IVc und 150 ccm Wasser kochte man 40 Min. unter Rückfluß, extrahierte die entstandene klare Lösung mit 100 ccm Äther und sättigte sie mit Calciumchlorid, um sie weitere drei Mal mit je 50 ccm Äther zu extrahieren. Die vereinigten, getrockneten Ätherauszüge destillierte man i. Vak. Ausb. 17.6 g (40% d. Th.), Sdp.<sub>13</sub> 96–99°. Als Rückstand verblieben 9 g Verharzungsprodukte.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Orangerote Nadeln (aus Methanol), Schmp. 164° (VIIIb).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (308.3) Ber. C 46.76 H 3.92 N 18.18 Gef. C 46.82 H 3.92 N 18.13

Aus den Mutterlaugen ließ sich das isomere gelbe 2,4-Dinitro-phenylhydrazon (VIIIa), Schmp. 140°, in geringer Menge isolieren.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (308.3) Ber. C 46.76 H 3.92 N 18.18 Gef. C 46.86 H 4.29 N 17.98

Buten-(2)-diol-(1,4)-monoacetat (VII): 18.8 g rohes, nach G. DUPONT, R. DULOU und G. LEFEBVRE<sup>6)</sup> dargestelltes Butin-(2)-diol-(1,4)-monoacetat (VI) wurden in 200 ccm Methanol bei 21°/757 Torr in Gegenwart von 2 g 3-proz. Palladium-Kohle unter Wasserstoff geschüttelt, bis 3350 ccm aufgenommen waren. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wurde i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>12</sub> 111–112°; Ausb. 12.4 g. Das IR-Spektrum wies starke Banden bei 2.87  $\mu$  (Hydroxylgruppe) und 5.75  $\mu$  (Estercarbonyl) auf.

$\gamma$ -Acetoxy-crotonaldehyd (V) aus Buten-(2)-diol-(1,4)-monoacetat (VII): 5 g VII wurden in 250 ccm Äther mit 50 g aktivem Mangandioxyd 1 Stde. bei Zimmertemp. gerührt. Man saugte vom Mangandioxyd ab, destillierte i. Vak. den Äther ab, nahm den Rückstand (3.7 g) in 10 ccm Methanol auf und fällte das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon. Umkristallisieren aus Methanol lieferte VIIIa in gelben Nadeln vom Schmp. 140°; Ausb. 2.1 g (24% d. Th.). Der Misch-Schmp. mit dem oben beschriebenen Präparat VIIIa lag bei 140°.

Aus den Mutterlaugen ließen sich geringe Mengen des Isomeren VIII b in roten Nadeln vom Schmp. 164° isolieren.

cis,cis- und cis,trans-1,4-Diacetoxy-butadien-(1,3) (Ia und Ib) aus  $\gamma$ -Acetoxy-crotonaldehyd (V): 17.6 g V, 22 g wasserfreies Kaliumacetat und 165 ccm Acetanhydrid kochte man 15 Stdn. unter Rückfluß, verrührte das nach dem Erkalten zu einem Brei erstarrende Reaktionsgemisch mit 100 ccm Äther und saugte es vom Kaliumacetat ab. Den Filtrerrückstand wusch man mit Äther, löste ihn in 75 ccm Wasser und extrahierte die Lösung 3 mal mit je 50 ccm Äther. Die getrockneten Ätherextrakte wurden mit der äther. Lösung des Reaktionsproduktes vereinigt und der Äther i. Vak. auf dem siedenden Wasserbad abdestilliert. Von dem Rückstand wurde zunächst im Wasserstrahlvak. ein Vorlauf abdestilliert, bis bei 100° Badtemperatur nichts mehr überging. Anschließend destillierte man den Rückstand in einem Kolben mit Claisen-Aufsatz i. Hochvak., der direkt mit einem Vorlagekolben verbunden war. Das Gemisch von Ia und Ib destillierte bei Sdp.<sub>0.3</sub> 80° ohne Vorlauf über und erstarrte sofort in der Vorlage; Ausb. 20 g (85% d. Th.). Mehrfaches Umkristallisieren aus Methanol lieferte farblose Nadeln von cis,cis-1,4-Diacetoxy-butadien-(1,3) (Ia) vom Schmp. 101–102°; Ausb. 3 g (13% d. Th.).

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (170.2) Ber. C 56.46 H 5.92 Gef. C 56.57 H 5.89

\*) Alle Schmp. sind korrigiert.

<sup>6)</sup> J. A. ATTENBURROW, A. F. B. CAMERON, J. H. CHAPMAN, R. M. EVANS, B. A. HEMS, A. B. A. JANSEN und T. W. WALKER, J. chem. Soc. [London] 1952, 1104.

Aus den Mutterlaugen kristallisierte im Tiefkühlschrank *cis,trans-1.4-Diacetoxy-butadien-(1.3)* (*Ib*) aus. Farblose, leicht zersetzliche Nadeln, Schmp. 34–36°. Ein analysenreines Präparat ließ sich so nicht gewinnen, da stets ein Teil verharzte.

*cis,cis-* und *cis,trans-1.4-Diacetoxy-butadien-(1.3)* (*Ia* und *Ib*) aus  $\gamma$ -Acetoxy-crotonaldehyd-diacetat (*IVc*): 40 g *IVc*, 10 g wasserfreies Natriumacetat und 5 ccm Acetanhydrid erhitzte man in einem Kolben mit Steigrohr 5½ Stdn. in einem Bad auf 190°, schüttelte nach dem Erkalten den braunen Schmelzkuchen mit 100 ccm Eiswasser und extrahierte das Gemisch 3 mal mit je 100 ccm hydrochinonhaltigem Äther. Die vereinigten, getrockneten Äther-extrakte wurden aufgearbeitet, wie im vorhergehenden Versuch beschrieben. Ausb. 17 g (57% d. Th.) Isomerengemisch: *Ia*, Ausb. 3 g (10% d. Th.) vom Schmp. 101–102°; *Ib*, Schmp. 32–34°.

*cis,trans-1.4-Diacetoxy-butadien-(1.3)* (*Ib*) aus  $\gamma$ -Acetoxy-crotonaldehyd-diacetat (*IVc*): Man kochte 40 g *IVc*, 300 ccm Acetanhydrid und 1.5 g *p*-Toluolsulfonsäure 4 Stdn. unter Rückfluß, engte die Lösung i. Vak. auf dem siedenden Wasserbad bis auf ca. 80 ccm ein, überführte sie in einen 100-ccm-Kolben und destillierte weiter i. Vak., bis bei 100° Badtemp. nichts mehr überging. Der Rückstand wurde i. Hochvak., wie oben beschrieben, destilliert. Sobald Selbsterwärmung im Destillierkolben eintrat, mußte die Destillation unterbrochen werden. Ausb. 27 g, Sdp.<sub>0.3</sub> 80–91°. Dieses Rohprodukt enthielt nach spektroskopischer Bestimmung 26.5 g *cis,trans-1.4-Diacetoxy-butadien-(1.3)* (*Ib*). Es war durch  $\gamma$ -Acetoxy-crotonaldehyd verunreinigt, konnte aber ohne weitere Reinigung in die Dienreaktion mit Juglon eingesetzt werden. Zu einem analysenreinen Präparat gelangte man, wenn das Rohprodukt in Äther gelöst, die Lösung 3 mal mit gesätt. Natriumhydrogensulfid-Lösung extrahiert, anschließend mit 1 *n* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Wasser gewaschen, darauf mit Natriumsulfat getrocknet sowie der Äther i. Vak. und der Rückstand i. Hochvak. destilliert wurde. Sdp.<sub>0.01</sub> 62–66°, Schmp. 34–36°; Ausb. 9.5 g (32% d. Th.).

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (170.2) Ber. C 56.46 H 5.92 Gef. C 56.19 H 5.89

Succindialdehyd-bis-*p*-nitro-phenylhydrazon aus *cis,cis-* und *cis,trans-1.4-Diacetoxy-butadien-(1.3)* (*Ia* und *Ib*): 219 mg *cis,trans-1.4-Diacetoxy-butadien-(1.3)* (*Ib*) wurden mit 4 ccm 0.6 *n* HCl vorsichtig unter ständigem Schütteln auf dem siedenden Wasserbad bis zur vollständigen Lösung erwärmt, und die Lösung in eine heiße Lösung von *p*-Nitro-phenylhydrazin in 50-proz. Essigsäure gegossen. Der ausfallende Niederschlag lieferte, aus Methanol umkristallisiert, rotbraune Nadeln vom Schmp. 175–176°; der Misch-Schmp. mit authent. Succindialdehyd-bis-*p*-nitro-phenylhydrazon<sup>1)</sup> lag bei 175–176°.

Das auf demselben Wege aus *cis,cis-1.4-Diacetoxy-butadien-(1.3)* (*Ia*) dargestellte Präparat zeigte die gleichen Eigenschaften.

Anlagerung von *cis,trans-1.4-Diacetoxy-butadien-(1.3)* (*Ib*) an Juglon: In einer Schmelze von 4.5 g *Ib* löste man 0.5 g Juglon, erwärmte das Gemisch 2.5 Stdn. auf 60° und verdünnte danach mit 10 ccm Benzol, um es an saurem Kieselgel<sup>7)</sup> zu adsorbieren. Beim Nachwaschen mit Benzol bildeten sich eine schnell laufende gelbe, eine weniger schnell laufende orange-farbene und eine fest haftende farblose, im UV-Licht intensiv grün fluoreszierende Zone aus. Die farblose Zone wurde aus der Säule herausgeschnitten, mit Benzol-Aceton 1:1 eluiert und das Eluat i. Vak. eingedampft. Es hinterblieben 997 mg eines braunen Öls, das beim Anreiben kristallisierte. Umkristallisieren aus Cyclohexan lieferte farblose Prismen, die beim Erwärmen auf 98–99° erweichten, bei 100° unter Gelbfärbung wieder erstarrten und bei 192° schmolzen (Schmp. des 1-Hydroxy-anthrachinons). Ausb. 884 mg (85% d. Th.). UV-Absorption in Methanol:  $\lambda_{\max}$  230 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 20700), 348m $\mu$  ( $\epsilon$  = 5200).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub> (344.3) Ber. C 62.79 H 4.68 Gef. C 62.84 H 4.37