

105. Hans Batzer und Fritz Wiloth: Darstellung und Eigenschaften von α,α' -Dibutyl-korksäure und β,β' -Dibutyl-sebacinsäure*)

[Aus dem Forschungsinstitut für Makromolekulare Chemie, Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 12. Mai 1951)

Es wird die Darstellung der α,α' -Dibutyl-korksäure nach einem bereits früher verwendeten Verfahren beschrieben, ferner die Darstellung der β,β' -Dibutyl-sebacinsäure nach dem Verfahren der Homologisierung von Carbonsäuren mit Diazomethan nach Arndt-Eistert. Die Eigenschaften der dargestellten Säuren werden beschrieben und die Schmelzpunkte der inaktiven diastereoisomeren Formen in ein schon früher aufgestelltes Prinzip eingeordnet.

In einer früher erschienenen Arbeit¹⁾ ist über die Darstellung der α,α' -Dibutyl-sebacinsäure berichtet worden. Im weiteren Verlauf unserer Arbeiten über makromolekulare Modellsubstanzen²⁾ haben wir nun auch die α,α' -Dibutyl-korksäure und die β,β' -Dibutyl-sebacinsäure synthetisiert.

α,α' -Dibutyl-korksäure wurde nach dem schon früher ausführlich beschriebenen Verfahren¹⁾ in guter Ausbeute aus Butylmalonesther und 1,4-Dibrombutan in zwei diastereoisomeren Formen vom Schmp. 109–110° bzw. 71–73° erhalten. Damit ordnet sich auch die α,α' -Dibutyl-korksäure in das früher¹⁾ aufgestellte Prinzip ein, nach dem α,α' -alkyl-substituierte Dicarbonsäuren mit einer geraden Anzahl n von C-Atomen in der Hauptkette diastereoisomere Formen bilden, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften auch bei größeren Kettengliederzahlen in der Hauptkette noch deutlich unterscheiden, während die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften diastereoisomerer Formen entsprechend substituierter Dicarbonsäuren mit einer ungeraden Zahl von C-Atomen in der Hauptkette mit zunehmender Hauptkettengliederzahl verhältnismäßig bald (etwa ab $n=7$) verschwinden.

Die Synthese der β,β' -Dibutyl-sebacinsäure wurde ausgehend von der α,α' -Dibutyl-korksäure nach dem Verfahren von Arndt und Eistert durchgeführt, das vom Säurechlorid durch Umsatz mit Diazomethan in ätherischer Lösung über das Diazoketon³⁾ zu der um eine CH_2 -Gruppe längeren homologen Carbonsäure⁴⁾ führt.

Zur Bindung der in der ersten Stufe der Synthese freiwerdenden Salzsäure ist zur Vermeidung der Bildung von Chlormethylketonen⁵⁾ je Chloratom 1 Mol. Diazomethan im Überschuß notwendig. Bei der Umsetzung des Diazoketons zur Säure ist es im allgemeinen günstig, in alkoholischer Lösung zu arbeiten, wobei man die Ester der homologen Carbonsäure erhält. Zwei Fälle einer

*) Teil der Dissertat. F. Wiloth, Freiburg i. Br., 1951.

¹⁾ H. Batzer u. F. Wiloth, B. 88, 340 [1950].

²⁾ H. Batzer, Chem.-Ztg. 75, 164 [1951]; Makromol. Chem. 5, 5 [1950].

³⁾ F. Arndt, B. Eistert u. W. Partale, B. 60, 1364 [1927]; F. Arndt u. J. Amende, B. 61, 1122 [1928]; B. Eistert, B. 61, 1949 [1928]; W. Bradley u. R. Robinson, Journ. chem. Soc. London 1928, 1310.

⁴⁾ F. Arndt u. B. Eistert, B. 68, 204 [1935], 69, 1805 [1936].

⁵⁾ L. Wolff, A. 394, 23 [1912]; H. Staudinger u. Mitarb., B. 49, 1978 [1916].

doppelten Homologisierung, wie sie die vorliegende Synthese verlangt, sind bereits von J. Walker⁶⁾ beschrieben worden.

Die erste Stufe der Arndt-Eistertschen Carbonsäure-Homologisierung verläuft nach der Literatur mit guten Ausbeuten; das Bis-diazoketon des α,α' -Dibutyl-korksäurechlorids wurde jedoch nur in schlechten Ausbeuten erhalten. Als Hauptprodukt entstand bei der Reaktion ein stickstoffhaltiges gelbes Öl.

Die Schmelzpunkte der beiden diastereoisomeren Formen der β,β' -Dibutyl-sebacinsäure liegen bei 59–60° und 56–57°. Während noch deutliche Löslichkeitsunterschiede in allen Lösungsmitteln vorhanden sind und die Trennung der Isomeren durch fraktionierte Kristallisation ermöglichen, zeigen die Schmelzpunkte der Isomeren gegenüber denen von α,α' -Dibutyl-sebacinsäure (102° und 75–76°) unter sich nur noch einen geringfügigen Unterschied; sie liegen dabei wesentlich tiefer als bei der α,α' -Verbindung. Das steht in Übereinstimmung mit einer bereits früher¹⁾ geäußerten Auffassung. Der *cis*-Charakter von Dicarbonsäuren mit ungerader Hauptkettengliederzahl bedeutet eine weniger symmetrische, kompaktere Molekülgestalt, die sich in den tiefer liegenden Schmelzpunkten dieser Säuren (gegenüber Säuren mit gerader Hauptkettengliederzahl) äußert; daher verschwinden auch die feineren sterischen Einflüsse von Substituenten auf die Schmelzpunkte der *rac*- und *meso*-Formen dieser Säuren schon bald bei wachsender Kettenlänge. Entsprechend haben β,β' -substituierte Dicarbonsäuren eine kompaktere Molekülform als α,α' -substituierte Dicarbonsäuren und daher tiefere Schmelzpunkte; sie weisen dementsprechend nur noch kleine Schmelzpunktsunterschiede bei ihren diastereoisomeren Formen auf.

Wie früher¹⁾ bezeichnen wir im folgenden das Isomere mit dem höheren Schmelzpunkt als die *rac*-Form, das Isomere mit dem tieferen Schmelzpunkt als die *meso*-Form, da das Gewichtsverhältnis beider Formen wieder etwa 2 : 1 war; ein exakter Beweis für die Richtigkeit dieser vorläufigen Festsetzung wurde bisher nicht erbracht.

Unserem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. H. Staudinger, sagen wir auch an dieser Stelle für seine wertvollen Ratschläge und sein stets erwiesenes Interesse unseren herzlichsten Dank.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der α,α' -Dibutyl-korksäure

1.6-Dibutyl-hexan-tetracarbonsäure-(1.1.6.6). a) Darstellung des Tetraäthylesters: In 400 g Butylmalonester und 70 ccm absol. Äther wurden (2 l-Kolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer) innerhalb 1 Stde. 26.8 g fein geschnittenes Natrium eingetragen und das Gemisch noch etwa 5 Stdn. auf einem Wasserbad von 80–95° im Sieden gehalten. Nach Zusatz von weiteren 70 ccm absol. Äther wurden unter gutem Rühren bei 75° Wasserbadtemperatur 100 g 1.4-Dibrom-butan innerhalb 20 Min. zugegeben. Nach Abklingen der lebhaften Reaktion wurde das Wasserbad langsam zum Sieden erhitzt. Die Mischung blieb über Nacht bei etwa 70° stehen und wurde schließlich nochmals 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad gekocht. Die abgekühlte Masse wurde mit verd. Salzsäure stark angesäuert, die Ölschicht abgetrennt, und ausgeäthert. Öl und Ätherauszug wurden vereinigt, gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers und Abdestillieren des überschüss. Butylmalonesters i. Vak. verblieb der Tetraäthylester als gelbliches esterartig riechendes, dickes Öl, das auch nach längerem Stehen nicht kristallisierte; Ausb. an Rohprodukt 215 g.

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 1940, 1304.

b) Verseifung des Tetraäthylesters: Der Tetraäthylester wurde ohne Reinigung mit 250 g Kaliumhydroxyd in 1000 ccm Methanol durch 8stdg. Kochen verseift. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde mit Wasser versetzt, zweimal ausgeäthert und dann die Tetracarbonsäure mit Salzsäure in Freiheit gesetzt. Die ölige Masse wurde bei kräftigem Rühren mit einem Glasstab schnell kristallin und konnte nach Stehenlassen über Nacht unter Kühlung abgesaugt werden; Ausb. 140 g (81% d.Th., bez. auf Dibrombutan).

Die rohe 1.6-Dibutyl-hexan-tetracarbonsäure-(1.1.6.6) bildet eine etwas gelbliche, nicht hygroskopische krümelige Masse. Zersp. 170–180° unter Kohlendioxyd-Entwicklung.

α,α' -Dibutyl-korksäure. a) Decarboxylierung der Tetracarbonsäure: Zur Decarboxylierung wurde die sehr gut getrocknete Tetracarbonsäure in einem 1 l-Weithalskolben 3–4 Stdn. in einem Metallbad auf 170–180° erhitzt; Ausb. nahezu quantitativ. Die Reinigung der α,α' -Dibutyl-korksäure erfolgte über das Säurechlorid. Die Trennung der Isomeren der Säure gelang bei einer Probe durch fraktionierte Kristallisation aus Äther.

rac.- α,α' -Dibutyl-korksäure bildet (aus Aceton + Petroläther bei –10°) ein weißes, trockenes, feinkristallines Pulver; Schmp. 109–110° (unkorr.).

$C_{18}H_{30}O_4$ (286.4) Ber. C 67.09 H 10.56 Gef. C 67.35 H 10.63

meso.- α,α' -Dibutyl-korksäure bildet (aus Aceton + Petroläther bei –30°) ein weißes Pulver. Schmp. 71–73° (unkorr.); in allen Lösungsmitteln leichter löslich als die *rac.*-Form.

$C_{18}H_{30}O_4$ (286.4) Ber. C 67.09 H 10.56 Gef. C 67.09 H 10.69

b) α,α' -Dibutyl-korksäurechlorid: 106 g rohe Dibutylkorksäure wurden mit 300 g Thionylchlorid 5 Stdn. unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß gekocht. Nach zweimaligem Rektifizieren wurden 90 g des Dichlorids erhalten (75% d.Th.).

Das Dichlorid ist ein farbloses, muffig riechendes Öl, das an der Luft nicht raucht und verhältnismäßig beständig ist; Sdp.₂ 145–152°.

Darstellung der β,β' -Dibutyl-sebacinsäure

Die erste Stufe der Arndt-Eistertschen Carbonsäure-Homologisierung (Umsetzung von α,α' -Dibutyl-korksäurechlorid mit Diazomethan) lieferte das gewünschte Bis-diazoketon des α,α' -Dibutyl-korksäurechlorids nur mit 30–40% der theoret. Ausbeute. Bei den stets in Ätherlösung ausgeführten Versuchen wurde trotz Variation der Reaktionstemperatur, der Eintropfgeschwindigkeit, des Diazomethan-Überschusses sowie der Zeit des Stehenlassens nach der Zugabe des Säurechlorids stets als Hauptprodukt der Reaktion ein viscoses gelbes Öl („Diazo-Öl“ I) erhalten. Die Stickstoff-Entwicklung erschien stets als zu träge; sie war um so lebhafter, je höher die Reaktionstemperatur (zwischen 0° und 20°) gewählt wurde. Ein Versuch, den abgespaltenen Chlorwasserstoff nach M. Berenbom und W. S. Fones⁷⁾ an Triäthylamin zu binden, führte zu einer schlechteren Diazoketon-Ausbeute (29%), indem die Reaktion offenbar durch die Bildung einer Verbindung aus Triäthylamin und den Chlorkarbonylgruppen, die als weißes Salz ausfiel, gestört wurde. Auch hier entstand als Hauptprodukt das Diazo-Öl I.

Die Stufe 2 der Arndt-Eistertschen Reaktion (Umsetzung des Diazoketons zur Säure) verlief glatt und mit nahezu theoret. Ausbeute.

1.6-Dibutyl-1.6-bis-diazoacetyl-hexan. Von den untersuchten Darstellungsverfahren lieferte das folgende die beste Ausbeute: Zu 500 ccm einer frisch bereiteten, filtrierten äther. Diazomethan-Lösung (aus 35 g gepulvertem Nitrosomethylharnstoff und 75 ccm einer 45-proz. Kalilauge), deren Gehalt durch Titrieren zu 7.8 g Diazomethan = 0.19 Mol bestimmt war, wurden innerhalb 1 Stde. unter Rühren 12 g (0.037 Mol) Dibutyl-korksäurechlorid, gelöst in 40 ccm absol. Äther, bei 15–20° zugetropft. Nach 1stdg. Stehenlassen unter langsamem Rühren bei Zimmertemperatur wurde die gelbe Lösung

⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 71, 1629 [1949].

bei Zimmertemperatur i. Vak. weitgehend eingengt, wobei das Diazoketon auskristallisierte. Nach Kühlung auf etwa -30° wurde rasch abgesaugt und mit Äther derselben Temperatur nachgewaschen; Ausb. 4.9 g (39.5% d. Th.).

Das Bis-diazoketon der α,α' -Dibutyl-korksäure bildet schwach gelbliche, feine Nadelchen (aus Äther), die sich beim Erhitzen heftig zersetzen; Zersp. $89-90^\circ$ (beginnende Gasentwicklung), Schmp. $94-95^\circ$ (Zers., uncorr.).

„Diazo-Öl“ I und II: Die äther. Mutterlauge enthält das bei der Reaktion als Hauptprodukt entstehende Diazo-Öl I, das durch Wegdampfen des Äthers i. Vak. bei $20-25^\circ$ gewonnen werden kann.

Es ist ein hochviscoses, hellgelbes Öl, das sich bei Zimmertemperatur nur sehr langsam unter Stickstoff-Entwicklung zersetzt, in organ. Lösungsmitteln löslich ist und Brom entfärbt. Gef. N 10.52, 10.68 Cl 2.57, 2.60

Bei raschem Erhitzen erfolgt explosionsartig Zersetzung, bei langsamem Erwärmen bei $120-125^\circ$ eine ruhige Stickstoff-Abspaltung, die zu einem klaren, dunkelgelben Sirup führt („Diazo-Öl“ II).

Diazo-Öl II ist dunkler und höherviscos als Diazo-Öl I; es ist beständig, löslich in organ. Lösungsmitteln und entfärbt Brom. Die Verbindung scheint ein aus Diazo-Öl I entstandenes Polymeres zu sein. Aus Viscositätsmessungen läßt sich die Hauptkette des Moleküls zu etwa 45 Kettengliedern abschätzen. Die Analyse ergab:

C 70.76 H 10.24 O 14.5 N 1.41 Cl 2.40

β,β' -Dibutyl-sebacinsäuredimethylester: Je 10 g des Bis-diazoketons der α,α' -Dibutyl-korksäure wurden in 180 ccm Methanol bei $55-60^\circ$ am Rückflußkühler auf dem Wasserbad gelöst. Aus 20 ccm einer 10-proz. Silbernitrat-Lösung wurde durch Fällen mit Natronlauge, Absaugen, Auswaschen und Eintragen in 60 ccm Methanol eine Silberoxyd-Ausschlämmung bereitet, die in kleinen Anteilen in die Diazoketon-Lösung eingetragen wurde. Die Reaktion verlief am besten bei $63-65^\circ$ (Wasserbadtemp.) unter heftiger Stickstoff-Entwicklung; *Dauer 2 Stdn. Dann wurde kurz aufgekocht, nach Zusatz von Tierkohle filtriert, das Methanol weitgehend abdestilliert, nochmals filtriert und dann das Methanol völlig entfernt; Ausb. nach zweimaliger Destillation i. Hochvak. 85% der Theorie. β,β' -Dibutyl-sebacinsäuredimethylester ist ein farb- und geruchloses Öl vom Sdp., $164-170^\circ$.

Der Dimethylester wurde mit methylalkohol. Kalilauge verseift und lieferte dabei in fast quantitativer Ausbeute eine schon fast farblose β,β' -Dibutyl-sebacinsäure.

Die beiden optisch inaktiven Isomeren wurden durch fraktionierte Kristallisation aus Äther getrennt und bis zur Konstanz der Schmelzpunkte aus Petroläther (Sdp. $40-60^\circ$) bei etwa -50° umkristallisiert.

rac.- β,β' -Dibutyl-sebacinsäure ist ein weißes, feinkristallines Pulver (aus Petroläther) vom Schmp. $59-60^\circ$ (uncorr.).

$C_{18}H_{34}O_4$ (314.5) Ber. C 68.75 H 10.90 Gef. C 68.57 H 11.22

meso.- β,β' -Dibutyl-sebacinsäure ist ein weißes, feinkristallines Pulver (aus Petroläther) vom Schmp. $56-57^\circ$ (uncorr.); in allen Lösungsmitteln leichter löslich als die Racemform.

$C_{18}H_{34}O_4$ (314.5) Ber. C 68.75 H 10.90 Gef. C 68.38 H 11.10