

$\Delta^{\alpha,\beta}$ -Dihydromuconsäure: 60 g α -Chlor-adipinsäure-dimethylester wurden im Autoklaven mit 100 ccm 33-proz. methanol. Anilin-Lösung 60 Stdn. auf 100–110° erhitzt, mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand ging i. Vak. als gelbes Öl über, das in einer Kältemischung erstarrte. Durch 1 1/2 stdg. Kochen mit 60-proz. Schwefelsäure wurde der Ester verseift. Die $\Delta^{\alpha,\beta}$ -Dihydromuconsäure schmolz nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser bei 169°; Ausb. 57 % d. Theorie.

trans-trans-Muconsäure: 32 g α,α' -Dichlor-adipinsäure-dimethylester wurden im Autoklaven mit 100 ccm 33-proz. Anilin-Lösung 70 Stdn. auf 110° erhitzt; das Reaktionsgemisch wurde mit wenig Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert. Die Esterschicht wurde abgetrennt. Der Muconsäure-dimethylester destillierte bei 185°/12 Torr. Er wurde durch Kochen mit 33-proz. methanol. Lauge in das schwer lösliche Kaliumsalz der freien Säure übergeführt, das sich nach dem Erkalten abschied und aus wenig Wasser umkristallisiert wurde. Durch Versetzen mit verd. Schwefelsäure wurde hieraus die freie, feste Säure erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus wenig Wasser bei 289° schmolz; Ausb. 60 %.

Pyrrolidin-dicarbonsäure-(2.5)-diamid: 5 g α,α' -Dichlor-adipinsäure-diamid wurden mit überschüss. 25-proz. wäßr. Ammoniak 2 Tage im Bombenrohr auf 120 bis 125° erhitzt. Nach Abtrennen des nicht umgesetzten Ausgangsproduktes wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand einige Male mit absol. Alkohol ausgekocht. Die alkohol. Lösung schied nach Versetzen mit einer konz. alkohol. Lösung von Pikrinsäure ein Pikrat als gelbes amorphes Pulver ab, das aus warmem Wasser in gelben Nadeln kristallisierte, die sich oberhalb 240° zersetzten.



106. Wilhelm Treibs und Roland Mayer: Synthesen mit Dicarbonsäuren, III. Mitteilung: Malonester-Synthesen mit α -Brom-adipinsäureestern*)**)

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Leipzig]

(Eingegangen am 12. März 1952)

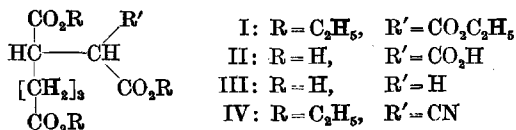
Malonester-Synthesen mit α -Brom-adipinsäureestern führten zu Tetracarbonsäuren, die zu Polycarbonsäuren kondensiert wurden.

W. Treibs und G. Leichßenring hatten in der I. Mitteil.¹⁾ gezeigt, daß es gelingt, durch eine Ausweitung der Reformatzki-Synthese, ausgehend von in α -Stellung mono- und dihalogenierten Dicarbonsäuren, zu mono- und disubstituierten Dicarbonsäuren, zu Tri- und Tetracarbonsäuren zu gelangen. Synthesen von Polycarbonsäuren müßten auch durch Umsetzung von α -Halogen-dicarbonsäureestern mit Natriummalonsäureestern möglich sein. Zur Prüfung wurde der α -Brom-adipinsäure-diäthylester mit Natriummalonester zur Reaktion gebracht. In 50-proz. Ausbeute bildete sich der bisher noch nicht beschriebene Pentan-tetracarbonsäure-(1.1.2.5)-tetraäthylester (I). Beim Verseifen dieses Esters mit konz. Salzsäure wurde die bei 117–118° schmelzende Pentan-tetracarbonsäure-(1.1.2.5) (II) erhalten, die beim Schmelzpunkt unter

*) Diese Abhandlung ist wie die vorstehende II. und die folgende IV. Mitteilung Herrn Geheimrat H. Wieland zum 75. Geburtstag gewidmet.

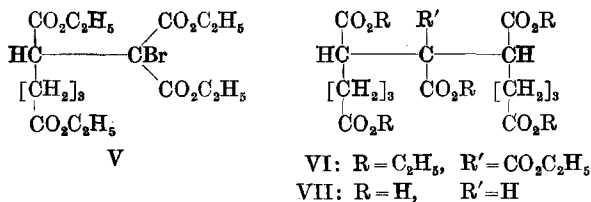
**) II. Mitteil. s. vorstehende Abhandl., B. 85, 608 [1952]. ¹⁾ Ber. 84, 52 [1951].

Decarboxylierung in die bereits auf anderem Wege von E. Dubson, J. Ferns und W. H. Perkin²⁾ erhaltene Pentan-tricarbonsäure-(1.2.5) (III) vom Schmp. 85–86° übergang, deren Kristallisation mehrere Wochen beanspruchte.



In gleicher Weise wie mit Natriummalonester ließ sich der α -Brom-adipinsäure-diäthylester auch mit Natrium-cyanessigsäureäthylester umsetzen. In 55-proz. Ausbeute entstand 1-Cyan-pentan-tricarbonsäure-(1.2.5)-triäthylester (IV), der durch Verseifen mit 60-proz. Schwefelsäure ebenfalls die Tricarbonsäure III lieferte.

Der Ester I ergab nach vorsichtigem Bromieren in Chloroform-Lösung in 90-proz. Ausbeute 1-Brom-pentan-tetracarbonsäure-(1.1.2.5)-tetraäthylester (V), dessen Brom bereits durch heißes Wasser hydrolysiert wurde.



Mit Natriumäthylat ließ sich der Ester I in die Natriumverbindung überführen, die nochmals mit α -Brom-adipinsäure-diäthylester umgesetzt wurde. Da die Destillation des in 30-proz. Ausbeute entstandenen Öles nur i. Hochvak. möglich war, wurde die zunächst noch etwas unsichere Konstitution der erhaltenen Verbindung dadurch gesichert, daß bei 60stdg. Kochen von 2 Mol α -Brom-adipinsäure-diäthylester mit 1 Mol Dinatrium-malonester in alkoholischer Lösung die gleiche Verbindung isoliert werden konnte. Obwohl hierbei die Ausbeuten nur 10 % d. Th. betrugen, war damit der interessante Nonan-hexacarbonsäure-(1.4.5.5.6.9)-hexaäthylester (VI) auf 2 verschiedenen Wegen zugänglich geworden. Aus dem Vorlauf wurden noch 2 ölige Stoffe isoliert, die eine starke Eisen(III)-chlorid-Reaktion zeigten, deren Identifizierung aber bisher nicht gelang.

Bei der Verseifung des Esters VI durch mehrstündiges Kochen mit konz. Salzsäure wurde ein hellbraunes zähflüssiges und trotz mehrfacher Reinigung erst nach 2 monatigem Stehen kristallisierendes Öl erhalten. Die Mol.-Gew.-Bestimmung ergab, daß eine der 6 Carboxygruppen abgespalten worden war. Falls auch hier die bekannte Erfahrungsregel galt, daß zunächst Carboxygruppen am tertiären C-Atom abgespalten werden und dann erst die übrigen, so müßte eine Nonan-pentacarbonsäure-(1.4.5.6.9) (VII) entstanden sein.

Über Cyclisierungsversuche der oben beschriebenen Verbindungen wird in späteren Mitteilungen berichtet werden.

Für die Überlassung von Materialien danken wir dem Leunawerk, Merseburg. Die Mikroanalysen wurden von R. Martin im Organisch-chemischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt.

²⁾ Journ. chem. Soc. London 95, 2012 [1919].

Beschreibung der Versuche

Pentan-tetracarbonsäure-(1.1.2.5)-tetraäthylester (I): $\frac{1}{5}$ Mol Natrium wurde unter Rückfluß in 100 cem absol. Äthylalkohol gelöst und langsam nacheinander mit je $\frac{1}{5}$ Mol Malonsäure-diäthylester und α -Brom-adipinsäure-diäthylester versetzt. Das nach 3stdg. Kochen auf dem Wasserbad erhaltene Reaktionsgemisch wurde nach dem Erkalten in die 3fache Menge 1-proz. Salzsäure eingegossen, sofort ausgeäthert, die äther. Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und das nach dem Abdampfen des Äthers zurückgebliebene Öl i. Vak. fraktioniert. Nach einem Vorlauf, der in der Hauptsache aus noch nicht umgesetztem Malonester u. α -Brom-adipinsäure-diäthylester neben etwas Alkohol bestand, ging der Ester I bei 227–228°/25 Torr bzw. bei 200–202°/10 Torr als ölig klare Flüssigkeit über. Ausb. 36 g (50 % d.Th.); d_4^{25} 1.1035, n_D^{25} 1.4451.

$C_{17}H_{28}O_8$ (360.4) Ber. C 56.68 H 7.84 Gef. C 56.69 H 7.59

Pentan-tetracarbonsäure-(1.1.2.5) (II): Die Verseifung des Pentan-tetracarbonsäure-tetraäthylesters I erfolgte mit der 5fachen Menge konz. Salzsäure durch 3stdg. Kochen auf dem Wasserbad und anschließendes Abdampfen des Alkohols und der Salzsäure i. Vak. Es hinterblieb ein zähes, blaßgelbes Öl, das nach 14tägigem Stehen im Eisschrank in winzigen, farblosen Nadelchen kristallisierte. Aus absol. Äthylalkohol umkristallisiert, schmolz die Säure bei 117–118° unter Abspaltung von Kohlendioxyd, ohne sich dunkel zu färben. Die Verseifung verlief fast quantitativ. Die Säure war gut in Wasser und 96-proz. Alkohol, weniger gut in absol. Alkohol und Äther, schwer in Benzol löslich und erwies sich bei Temperaturen unterhalb 117° als beständig.

$C_9H_{12}O_8$ (248.2) Ber. C 43.49 H 4.84 Gef. C 43.68 H 5.04

Pentan-tricarbonsäure-(1.2.5) (III): Die Pentan-tetracarbonsäure II wurde vorsichtig so lange auf 125–130° erhitzt (Schwefelsäurebad), bis die CO_2 -Abspaltung beendet war. Es hinterblieb ein zähes, durchsichtiges Öl, das nach 2wöchigem Stehen im Eisschrank kristallisierte; Schmp. 85–86°. Leicht löslich in Wasser u. Äther, mäßig in heißem Benzol, schwer löslich in kaltem Benzol.

$C_8H_{10}O_6$ (204.2) Ber. C 47.10 H 5.93 Gef. C 46.80 H 5.75

1-Cyan-pentan-tricarbonsäure-(1.2.5)-triäthylester (IV): Die Darstellung erfolgte völlig analog der des Esters I, nur wurde statt Malonsäure-diäthylester Cyaneessigsäure-äthylester angewandt; Sdp.₁₈ 215–219°. Ausb. 55 % d. Theorie; d_4^{25} 1.1247, n_D^{25} 1.4537.

$C_{15}H_{23}O_6N$ (313.3) Ber. N 4.47 Gef. N 4.50

1-Brom-pentan-tetracarbonsäure-(1.1.2.5)-tetraäthylester (V): 36 g Pentan-tetracarbonsäure-tetraäthylester (I) wurden in Chloroform gelöst und tropfenweise mit der ber. Menge Brom versetzt. Nach beendeter HBr-Entwicklung und Abziehen des Chloroforms i. Vak. hinterblieb ein gelbbraunes Öl (45 g), das sich i. Vak. unter schwacher Zersetzung destillieren ließ. Gelbe, ölige Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 235–242°; Ausb. 39 g (90 % d.Th.).

$C_{17}H_{27}O_8Br$ (439.3) Ber. [Br] 18.19 Gef. Br 17.88

Nonan-hexacarbonsäure-(1.4.5.5.6.9)-hexaäthylester (VI): a) $\frac{1}{10}$ Mol Pentan-tetracarbonsäure-tetraäthylester (I) wurden in üblicher Weise unter Kühlung mit Natriumäthylat in alkohol. Lösung in die Mononatrium-Verbindung übergeführt und schließlich mit $\frac{1}{10}$ Mol α -Brom-adipinsäure-diäthylester versetzt. Das Gemisch wurde auf dem Wasserbad 15 Stdn. erwärmt. Die fortschreitende Reaktion war gut an dem sich absetzenden Natriumbromid-Niederschlag zu verfolgen. Nach dem Abkühlen wurde in bekannter Weise aufgearbeitet und gereinigt, zunächst an der Ölpumpe vorsichtig ein größerer Vorlauf abdestilliert und schließlich i. Hochvak. fraktioniert. Sdp._{0.08} 243–248°. Ausb. 14 g (25 % d.Th.); gelbes, zähes Öl von angenehmem Estergeruch. d_4^{25} 1.1932, n_D^{25} 1.4921.

$C_{27}H_{44}O_{12}$ (560.6) Ber. C 57.85 H 7.89 Gef. C 58.18 H 7.59

b) $\frac{1}{10}$ Mol Dinatrium-malonsäure-diäthylester wurde in 100 cem absol. Äthylalkohol gelöst, mit $\frac{2}{10}$ Mol α -Brom-adipinsäure-diäthylester versetzt und

60 Stdn. auf dem Wasserbad gekocht. Das nach der üblichen Aufarbeitung (vergl. oben a) erhaltene Öl wurde schließlich i. Hochvak. destilliert. Ausb. 6 g (10 % d. Th.); d_4^{20} 1.1931, n_D^{20} 1.4920.

Nonan-pentacarbonsäure-(1.4.5.6.9) (VII): 10 g Nonan-hexacarbonsäure-hexaäthylester VI wurden unter Rückfluß mit der 6fachen Menge konz. Salzsäure 4 Stdn. gekocht. Die sich stark dunkel färbende Lösung wurde wie üblich durch Schütteln mit viel Äther, Natriumcarbonat-Lösung, verd. Salzsäure, viel Äther und Aktivkohle in der angegebenen Reihenfolge gereinigt. Die zurückgebliebene ölige Substanz war hellbraun, zähflüssig und kristallisierte erst nach 2monatigem Stehen im Eisschrank in farblosen Knötchen; Schmp. 124–126° (aus Alkohol).

$C_{14}H_{20}O_{10}$ (348.3) Ber. C 48.27 H 5.78 Mol.-Gew. 348.3

Gef. C 47.83 H 6.25 Mol.-Gew. 345 ± 4 (durch Titration)

107. Wilhelm Treibs und Roland Mayer: Synthesen mit Dicarbonsäuren, IV. Mitteil.: α -Carboxy- und α,α' -Dicarboxy-adipinsäuren*)**)

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Leipzig]

(Eingegangen am 12. März 1952)

Die Synthesen der α -Carboxy- und α,α' -Dicarboxy-adipinsäuren und deren Ringschlußreaktionen sowie die Umsetzungen des so erhaltenen Cyclopentanon-(1)-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylesters mit Halogeniden werden beschrieben.

In der vorstehenden Mitteilung**) hatten wir über Umsetzungen der leicht zugänglichen α -Halogen-dicarbonsäureester berichtet. Wir untersuchten nunmehr, wieweit sich bekannte Kondensationsreaktionen für den Aufbau von Polycarbonsäureestern aus Dicarbonsäureestern eignen. Zunächst wurde der α -Brom-adipinsäure-diäthylester mit Natriumcyanid umgesetzt. Diese sonst ziemlich glatt verlaufende Reaktion führte hier zu Komplikationen, indem die Umsetzung in absol. Alkohol mit Natriumcyanid zwar den erwarteten α -Cyan-adipinsäure-diäthylester (I) ergab, die Ausbeuten jedoch nur etwa 9% d. Th. erreichten und mit anderen Metallcyaniden noch schlechter waren.

Bei der analogen Umsetzung mit α -Brom-adipinsäure-dimethylester wurde durch fraktionierte Destillation neben anderen nicht näher untersuchten Produkten der schon auf anderem Wege von W. H. Perkin¹⁾ dargestellte Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (II) abgeschieden (10% d. Th.). Bereits K. Ingold²⁾ hatte versucht, am α -Brom-adipinsäureester mit Lauge den Vierring zu schließen, fand aber nur Spuren der freien Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2).

Bei mehrstündigem Kochen der Cyanverbindung I mit 4n Kalilauge entstand unter NH_3 -Entwicklung ein Gemisch von Adipinsäure und Butan-tricarbonsäure-(1.1.4) (III), während konz. Salzsäure nur Adipinsäure lieferte.

Die Umsetzung der Cyanverbindung I mit konz. Schwefelsäure und absol. Äthanol lieferte in 60-proz. Ausbeute den bereits auf anderem Wege von W. Wislicenus und A. Schwanhäusser³⁾ gewonnenen Butan-tricarbonsäure-(1.1.4)-triäthylester (IV).

*) Diese Abhandlung ist wie die beiden vorstehenden Mitteilungen Herrn Geheimrat H. Wieland zum 75. Geburtstag gewidmet.

**) III. Mitteil. s. vorstehende Abhandl., B. 85, 612 [1952].

1) Journ. chem. Soc. London 65, 584 [1894].

2) Journ. chem. Soc. London 119, 951 [1921].

3) A. 297, 111 [1897].