

57. Franz Runge und Karl Goldann: Darstellung von Polycarbon-säuren, I. Mitteil.: Darstellung der Äthan-1.1.2.2-tetraessigsäure*)

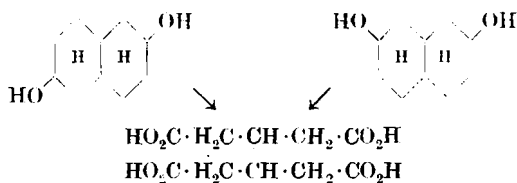
[Aus dem Institut für Technische Chemie der Martin-Luther-Universität,
Halle-Wittenberg]

(Eingegangen am 27. September 1952)

2.6- und 2.7-Dioxy-dekahydronaphthalin wurden zu Äthan-1.1.2.2-tetraessigsäure oxydiert. Die neue Carbonsäure wurde in ihrer Konstitution festgelegt und durch einige Derivate charakterisiert.

Unter Hinweis auf die Veröffentlichung von Hrn. Grundmann¹⁾ legen wir hier den Beginn einer Arbeit vor, die zunächst zu einer bequemen Synthese einer Hexan-tetracarbonsäure aus technisch zugänglichem Material führte. Die Darstellung der Äthan-1.1.2.2-tetraessigsäure geht aus von 2.6- bzw. 2.7-Dioxy-naphthalin, welches sich unter Druck in Gegenwart von Raney-Nickel oder besser von Nickel auf Aluminiumoxyd zu den Dioxy-decalinen hydrieren läßt. Beide Isomeren stellen offenbar ein Gemisch von mehreren Stereoisomeren dar, die man nach Hückel bei Oxydecalinen annehmen muß. Infolgedessen haben die erhaltenen Produkte unscharfe Schmelzpunkte und unterscheiden sich in ihren Siedepunkten nur wenig. Man kann sie aber zur Charakterisierung in die Dipalmitinsäureester überführen, deren Schmelzpunkte 20° auseinander liegen.

Die oxydative Ring-Aufspaltung wurde mit konzentrierter Salpetersäure in Gegenwart von etwas Ammonium-metavanadat durchgeführt. Sie ergab in etwa 45-proz. Ausbeute eine Tetracarbonsäure, die sich als identisch erwies mit der Äthan-1.1.2.2-tetraessigsäure, wie man sie nach dem Vorschlag von Grundmann und Paul¹⁾ aus der β -Brom-glutarsäure durch eine Wurtz-Synthese erhalten kann. Unsere Synthese wird durch folgende Formelbilder wiedergegeben:



Es ist bemerkenswert, daß man aus dem 2.6- wie aus dem 2.7-Dioxy-decalin dieselbe Tetracarbonsäure erhält.

Um die erhaltene neue Verbindung näher zu charakterisieren, wurden von ihr eine Reihe Derivate und Umsetzungen gemacht, die im Versuchsteil beschrieben sind. Es wurde außerdem durch Curtiuschen Abbau ein Tetraamin dargestellt, und zwar ursprünglich mit dem Ziel, über Diazotierung, Verkochung und anschließende Oxydation

*) Vorläufige Mitteil. s. Angew. Chem. **64**, 40 [1952].

¹⁾ Ch. Grundmann u. H. Paul, Chem. Ber. **86**, 186 [1953].

zur Äthan-1.1.2.2-tetracarbonsäure zu gelangen; dies scheiterte aber infolge von Verharzung, die durch Wasser-Abspaltung während des Diazotierens und Verkochens eintrat, weswegen der entsprechende Tetraalkohol nicht zu erhalten war.

Der „lange“ Curtiusische Abbau wurde wegen seiner milden Bedingungen und der zu erhaltenden Stoffe gewählt. Es konnte übrigens auch das Chlorid der Äthan-1.1.2.2-tetraessigsäure nicht rein gewonnen werden, das als Ausgangsprodukt für den „verkürzten“ Curtiusischen Abbau notwendig wäre. Da sich die vorliegende Säure beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure sehr bald dunkel färbt, wurde auch der Schmidtsche Abbau nicht versucht.

Den Deutschen Hydrierwerken Rodleben(VEB) und dem Leunawerk danken wir vielmals für ihre freundliche Hilfeleistung.

Beschreibung der Versuche

2.7-Dioxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin: In einem Schüttelautoklaven wurde 2.7-Dioxy-naphthalin, das durch Umkristallisieren aus Wasser von allen chlor- und schwefelhaltigen Verunreinigungen befreit war, in der dreifachen Menge Isopropylalkohol bei 125–150° und etwa 100 atü Wasserstoffdruck i. Ggw. von Raney-Nickel hydriert. Nach 4½ Stdn. wurde kein Wasserstoff mehr aufgenommen, die Hydrierung abgebrochen und vom Katalysator abfiltriert. Nach Abdestillation des Lösungsmittels blieb eine dunkle, viscose Flüssigkeit zurück, die beim Reiben mit dem Glasstab Kristalle ausschied. Diese wurden auf Ton abgepreßt und einmal mit und einmal ohne Tierkohle aus Wasser umkristallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp. 148°; Ausb. 30% d. Theorie.

$C_{10}H_{12}O_2$ (164.2) Ber. C 73.16 H 7.31 Gef. C 73.03 H 7.18

2.7-Dioxydekahydronaphthalin: 141 g 2.7-Dioxy-naphthalin, 600 ccm *n*-Propanol und 28 g Nickel auf Aluminiumoxyd wurden im Hochdruckautoklaven bei 195° und 220 atü Wasserstoffdruck innerhalb von 8 Stdn. hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde. Nach Absaugen vom Katalysator und Entfernung des Lösungsmittels wurde an der Ölpumpe destilliert. Sdp._{0.4} 147–152°; Ausb. 126 g (85% d. Th.).

$C_{10}H_{18}O_2$ (170.3) Ber. C 70.54 H 10.65 Gef. C 69.50 H 10.20

2.6-Dioxy-dekahydronaphthalin: Die Hydrierungsbedingungen und die Aufarbeitung sind die gleichen wie bei der vorstehend beschriebenen Verbindung. Sdp._{0.2} 138–145°; Ausb. 83.5% d. Theorie.

$C_{10}H_{18}O_2$ (170.3) Ber. C 70.54 H 10.65 Gef. C 68.70 H 10.20

Die schlecht stimmenden Analysenwerte sind wahrscheinlich durch das hygroskopische Verhalten der Substanz bedingt. Arbeitet man bei der Hydrierung zum Dekahydroprodukt mit Raney-Nickel, so erhält man als Nebenprodukte Decalin und 2-Oxy-decalin, die im Vorlauf erscheinen. Die Ausbeute an 2.6- bzw. 2.7-Dioxy-decalin beträgt hier nur etwa 42% der Theorie. Einer unvollständigen Hydrierung kann durch Erhöhung der Katalysator-Menge begegnet werden.

2.6-Dioxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin wurde gefunden, wenn die Ansätze nicht genügend durchhydriert worden waren. Sdp._{0.4} 174–176°; derbe Blättchen aus Xylol vom Schmp. 136–138°²⁾.

$C_{10}H_{12}O_2$ (164.2) Ber. C 73.16 H 7.31 Gef. C 73.30 H 7.10

OH-Zahl: Ber. 682.2 Gef. 684

2.7-Dioxy-dekahydronaphthalin-dipalmitinsäureester³⁾: Aus Essigester Schmp. 46–47°.

$C_{42}H_{78}O_4$ (647.0) Ber. C 77.96 H 12.15 Gef. C 78.31 H 11.84

2.6-Dioxy-dekahydronaphthalin-dipalmitinsäureester: Ausb. 81% d. Th.; Schmp. 69–70°.

$C_{42}H_{78}O_4$ (647.0) Ber. C 77.96 H 12.15 Gef. C 78.38 H 11.96

²⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 712218 u. Franz. Pat. 858184 [1941].

³⁾ F. Krafft, Ber. dtsch. chem. Ges. 16, 3020 [1883].

Äthan-1.1.2.2-tetraessigsäure: In einen 250 ccm-Dreihalskolben mit Rückfluß und Thermometer wurden 200 g 54-proz. Salpetersäure (d 1.340) und 1 g Ammoniummetavanadat vorgelegt. Dann wurden unter gutem Rühren 18 g 2.6-Dioxy-decalin in kleinen Anteilen so zugegeben, daß die Reaktionstemperatur bei gleichzeitiger Kühlung des Kolbens mit Eiswasser 60–65° betrug. Anschließend wurde bei 60–65°, dann bei 65–70° nachgerührt. Nach Abkühlung mit einer Eis-Kochsalz-Mischung wurde der Niederschlag auf einer Glassinternutsche gesammelt; Ausb. 6.7 g. Der flüssige Anteil wurde bis zur beginnenden Sirup-Konsistenz auf dem Wasserbade eingeeengt und dann mit Äther digeriert, worauf nach 12stdg. Stehen sich nochmals 7.3 g Kristalle abgeschieden hatten; Ausb. 14 g (49% d.Th.). Aus Wasser harte, körnige Kristalle vom Schmp. 215° (Zers.). Aus Essigsäureanhydrid schöne, nadelige Prismen mit demselben Schmelzpunkt (bei längerer Einwirkung entsteht jedoch ein Dianhydrid vom Schmp. 199–202°).

$C_{10}H_{14}O_8$ (262.2) Ber. C 45.81 H 5.38 Gef. C 45.98 H 5.32

Der Misch-Schmelzpunkt mit der Tetracarbonsäure, die nach dem gleichen Verfahren aus dem 2.7-Dioxy-decalin gewonnen war, zeigte keine Erniedrigung, ebenso wenig der Misch-Schmelzpunkt mit der nach Grundmann aus der β -Brom-glutarsäure dargestellten Säure.

Darstellung der Äthan-1.1.2.2-tetraessigsäure nach Grundmann und Paul: 18 g β -Brom-glutarsäuredimethylester und 17 g molekulares Silber wurden 6 Stdn. auf 160° erhitzt, das erkaltete Reaktionsprodukt 6mal mit Methanol ausgekocht, das Methanol entfernt und der Rückstand an der Ölpumpe destilliert.

a) 4.5 g vom Sdp.₄ 83–121° (Gemisch aus Glutarsäure- und β -Brom-glutarsäure-dimethylester)

b) 2 g vom Sdp.₄ 193–203° (Äthan-1.1.2.2-tetraessigsäure-tetramethylester)

c) Rückstand 4 g

Das Destillat der zweiten Fraktion wurde 24 Stdn. mit konz. Salzsäure verseift, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Zugabe von Eisessig zur Kristallisation gebracht. Die rohen Kristalle wurden 1 mal aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 211–213°; Ausb. 300 mg.

Äthan-1.1.2.2-tetraessigsäure-tetramethylester: Sdp._{2.5} 180–183°, Schmp. 37.5–38.5°; $n_D^{20} = 1.4607$.

$C_{14}H_{22}O_8$ (318.3) Ber. C 52.82 H 6.96 Gef. C 52.42 H 6.85

Äthan-1.1.2.2-tetraessigsäure-tetraäthylester: Sdp.₂ 182–183°, Schmp. 27 bis 28°.

$C_{18}H_{30}O_8$ (374.4) Ber. C 57.74 H 8.07 Gef. C 57.60 H 8.02

Äthan-1.1.2.2-tetraessigsäure-tetra-*p*-kresylester: Aus Methanol Nadeln vom Schmp. 145°.

$C_{38}H_{38}O_8$ (622.7) Ber. C 73.30 H 6.11 Gef. C 73.16 H 6.07

Äthan-1.1.2.2-tetraessigsäure-tetrahydrazid⁴⁾: Ausb. (roh) 92% der Theorie; nach dem Umkristallisieren aus Hydrazinhydrat und Nachwaschen mit Methanol Schmp. 230.5° (Zers.).

$C_{10}H_{22}O_4N_8$ (318.4) Ber. C 37.30 H 6.94 N 35.22 Gef. C 37.75 H 7.05 N 35.70

Äthan-1.1.2.2-tetraessigsäure-tetraazid⁴⁾: Reaktionstemp. 8–10°. Nach dem Absaugen wird mit Eiswasser gewaschen und im Vak.-Exsiccator über Silicagel getrocknet. Schmp. 53° (Zers.); Ausb. 48% der Theorie. Beim Erhitzen verpufft die Substanz außerordentlich heftig.

Äthan-1.1.2.2-tetraessigsäure-tetraäthylurethan^{4, 5)}: Bei einer Reaktionstemperatur von 0–5° erhält man ein klumpiges, zähes, krist. Produkt, das unter der Reaktionslösung bei zu starker Berührung mit dem Spatel detonieren kann. Die Reaktionslösung ist bei dieser Temperatur grünlich-blau gefärbt. Die Ausbeute liegt bei dieser Arbeitstemperatur besser als die bei dem eben erwähnten Tetraazid. Zweckmäßig arbeitet man von vornherein in einem Weithals-Erlenmeyer-Kolben, vermeidet die Berührung des

⁴⁾ Th. Curtius, J. prakt. Chem. [2] 94, 364 usw. [1916].

⁵⁾ C. Naegeli u. G. Stefanovitsch, Helv. chim. Acta 11, 646 [1928].

gebildeten Azids, das sich am Boden absetzt, und geht gleich zur Darstellung des Urethans über. Nach beendeter Reaktion wird die salzsäure Lösung abgehebert und das auf dem Boden befindliche Azid mit Äther übergossen. Es wird mit sehr viel Calciumchlorid getrocknet; das Azid löst sich nur sehr langsam im Äther, z. Tl. wird gleichzeitig Stickstoff abgespalten, so daß die Lösung auch Isocyanat enthalten dürfte. Nach 2-tägigem Stehenlassen wird vom Calciumchlorid abdekantiert und die Äther-Lösung mit einem Überschuß von absol. Äthanol versetzt. Nach langsamem Abdestillieren bleibt zunächst ein farbloser Sirup zurück, der durch Anreiben mit Äther kristallisiert. Ausb. 55% d.Th., bez. auf das Hydrazid; aus Petroläther Schmp. 100–101°.

$C_{18}H_{34}O_8N_4$ (434.5) Ber. C 49.76 H 7.88 N 12.90 Gef. C 49.63 H 7.82 N 13.43

1.1.2.2-Tetra-aminomethyl-äthan-tetrahydrochlorid*) wird durch Hydrolyse mit konz. Salzsäure erhalten; Ausb. 93% der Theorie. Diese Verbindung zersetzt sich oberhalb 280° langsam, ab 320° stark, ohne daß ein Fixpunkt zu ermitteln ist.

$C_6H_{18}N_4 \cdot 4HCl$ (292.1) Ber. C 24.67 H 7.59 N 19.19

Gef. C 24.86 H 7.86 N 18.99

Äthan-1.1.2.2-tetraessigsäure-tetraamid: Aus dem Tetramethylester mit methanol. Ammoniak-Lösung erhalten; aus wenig Wasser Schmp. 277° (Zers.).

$C_{10}H_{18}O_4N_4$ (258.3) Ber. C 46.52 H 7.02 N 21.70 Gef. C 45.90 H 6.98 N 21.36

58. Hermann Stetter: Ein neues Prinzip zur Darstellung höhergliedriger Ringsysteme, II. Mittel.*): Ringschluß-Reaktionen bei Sulfonamiden des 2,2'-Diamino-diphenyls

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 27. Oktober 1952)

Im *N,N'*-Ditosyl-2,2'-diamino-diphenyl liegen ähnliche sterische Verhältnisse vor wie beim *N,N'*-Ditosyl-*o*-phenylendiamin. Durch Kondensation der Dinatrium-Verbindung mit α,ω -Dibrom-paraffinen konnten daher auch hier Ringsysteme mit 8, 9, 10 und 11 Ringgliedern ohne Anwendung des Verdünnungsprinzips erhalten werden. Die hydrierende Abspaltung der *p*-Toluolsulfonsäure-Reste mit Natrium in *n*-Butanol ergab die freien cyclischen Amine.

Auf der Suche nach Verbindungen, bei welchen ähnliche sterische Verhältnisse wie bei den Sulfonsäure-Derivaten der aromatischen *o*-Diamine vorliegen, wurden auch Sulfonamide des 2,2'-Diamino-diphenyls für Ringschluß-Reaktionen herangezogen.

Betrachtet man die sterischen Verhältnisse bei den Sulfonsäure-Derivaten des 2,2'-Diamino-diphenyls, so kann auch hier damit gerechnet werden, daß eine sterische Hinderung für bestimmte Alkylierungen auftritt, ähnlich wie es für die Sulfonamide des *o*-Phenylendiamins in der I. Mitteilung beschrieben wurde*). So läßt sich auf Grund der Modellbetrachtung erwarten, daß auch hier die Bildung von Polykondensaten bei der Kondensation der Dinatrium-Verbindung mit α,ω -Dihalogen-Verbindungen sterisch stark behindert ist. Das bedeutet aber, daß die Ringschluß-Reaktion aus sterischen Gründen vor der Bildung von Polykondensaten bevorzugt sein muß. Es war also mit der Möglichkeit der Bildung höhergliedriger Ringsysteme ohne Anwendung des Verdünnungsprinzips zu rechnen.

*) I. Mittel.: Chem. Ber. 86. 197 [1953].