

gebracht. In dem verhältnissmässig langen, mit Asbest umwickelten Ansatz befand sich eine 4 cm hohe Glasperlenschicht und darüber ein Thermometer. Die Substanz wurde im Luftbade zum Sieden erhitzt, während ein gleichmässiger, lebhafter Kohlensäurestrom mit Hilfe einer durch den Kolbenhals geführten Röhre über die Flüssigkeit geleitet wurde. Der Kohlensäurestrom wird von der Stärke gewählt, dass das Destillat im Abflussrohr keine darin erstarrenden Producte (Lutidindicarbonsäureester), sondern nur flüssige Producte (Lutidinmonocarbonsäureester) enthält.

Nach 13-stündigem Erhitzen wurde der Versuch unterbrochen, da der Rückstand sich dunkel zu färben begann und ein brenzlicher Geruch auftrat.

Das während der 13 Stunden erhaltene Destillat war nahezu farblos und blieb flüssig. Durch mehrfaches Fractioniren im Vacuum konnten daraus 16 g eines Productes vom Sdp. 140—142° unter 30 mm Druck erhalten werden, welches bei der Analyse die Zusammensetzung des Lutidinmonocarbonsäureesters zeigte.

0.2104 g Sbst.: 0.5149 g CO₂, 0.1320 g H₂O. — 0.1763 g Sbst.: 0.4310 g CO₂, 0.1118 g H₂O.

C₁₀H₁₃O₂N. Ber. C 66.96, H 7.32.
Gef. » 66.75, 66.69, » 7.02, 7.10.

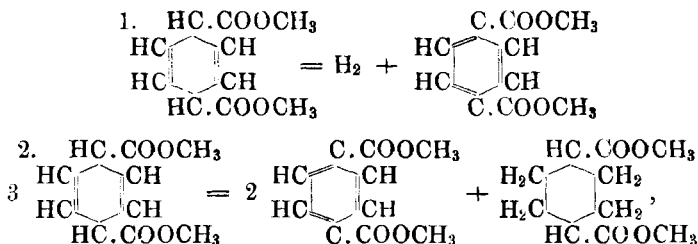
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

483. E. Knoevenagel und B. Bergdolt: Ueber das Verhalten des *A*_{2,5}-Dihydroterephthalsäuredimethylesters bei höheren Temperaturen und in Gegenwart von Palladiummohr.

(Eingegangen am 14. Juli 1903.)

Der *A*_{2,5}-Dihydroterephthalsäureester zeigt in Bezug auf die Lage der beiden Doppelbindungen im Ringe Uebereinstimmung mit dem Dihyrolutidindicarbonsäureester. Danach war zu erwarten, dass sich beide Körper beim Erhitzen auf höhere Temperaturen, insbesondere bei Gegenwart von Palladiummohr, nach den auf S. 2803 ff. entwickelten Anschauungen von Knoevenagel über die Natur der Kohlenstoffdoppelbindung analog verhalten würden; und das ist in der That der Fall. Nur ist die Erscheinung bei dem Dihyrolutidindicarbonsäureester etwas mannigfaltiger als hier beim Dihydroterephthalsäureester:

Denn von den beiden Reactionen



die nach den Mittheilungen über das analoge Verhalten des Dihydrolutidindicarbonsäureesters in der voranstehenden Abhandlung zu erwarten sind, tritt die Reaction 1 innerhalb viel weiterer Temperaturgrenzen als beim Dihydrolutidindicarbonsäureester ganz zurück, und die Reaction 2 verläuft fast ausschliesslich.

Schon Baeyer ¹⁾ theilt mit, dass der 2,5-Dihydroterephthalsäuredimethylester (Schmp. 77°) sich bei 6-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade unter Luftzutritt in den Terephthalsäureester (Schmp. 140°) umwandelt. Wie die Versuche von Herb ²⁾ zeigen, wirkt bei diesem Vorgange ohne Zweifel der Sauerstoff der Luft oxydierend, denn nach ihm wird der Ester in einer Kohlensäureatmosphäre, selbst nach dreitägigem Erhitzen auf dem Wasserbade, nicht verändert.

Wir können diese Versuche von Herb bestätigen; in einer Kohlensäureatmosphäre haben wir sogar in Gegenwart von Palladiummohr bei 100° noch keinen Wasserstoff beobachtet, und der Ester erschien wenigstens grössten Theils unverändert. Bei der Temperatur des siedenden Xylols (140°) trat nur eine minimale Menge Wasserstoff auf; trotzdem war der Haupttheil des angewandten Dihydroesters (Schmp. 77°) in den dehydrirten Ester (Schmp. 140°) verwandelt. Auch bei der Temperatur des siedenden Thymols (230°) wurde in mehreren Stunden nur etwa 1/7 bis 1/6 der nach der Gleichung 1 theoretisch zu erwartenden Menge Wasserstoff erhalten, während wiederum der grösste Theil des angewandten Esters dehydrirt war. Diese Versuche ergaben, dass der Wasserstoff zwar abgespalten, aber nicht als solcher entwickelt, sondern zu Reductionszwecken verbraucht wurde. Bei besonderen Versuchen gelang es auch, die Reductionsproducte in Gestalt von viel *cis*- und wenig *trans*-Hexahydroterephthalsäuredimethylester nachzuweisen.

Die Ausführung der Versuche geschah stets im Kohlensäurestrome unter Benutzung der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Apparate.

¹⁾ Ann. d. Chem. 251, 292.

²⁾ Ann. d. Chem. 258, 17.

Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Zahlen geben ein ungefähres Bild der Abhängigkeit der Wasserstoffentwicklung von Temperatur und Zeit, wenn je 1 g Ester mit 0.05 g Palladium erhitzt wird.

No.	Menge Ester in g	Temperatur	Menge Wasserstoff in ccm	Versuchsdauer in Stunden
1	2	140	3	3
2	4	140	5.5	3
3	4	140	5.6	6
4	1	183	4.5	3
5	1	209	8.1	3
6	1	230	18	3
7	5	230	79.6	8

Nach den bei den drei letzten Versuchen ausgeführten Gasanalysen enthielten:

	8.1 ccm	18 ccm	79.6 ccm
CO ₂	—	1.2	—
O	0.4	0.5	0.8
H	7.0	15.4	77.0
Dif.	0.7	0.9	1.8

Bei den angeführten Versuchen bestand der grösste Theil des Rückstandes aus dem Terephtalsäuredimethylester vom Schmp. 140°; trotzdem waren im besten Falle (bei 230°) aus 1 g Dihydroester nur 18 ccm (oder nach dem Analysenresultate 15.4 ccm) anstatt 113 ccm Wasserstoff entwickelt.

Die nach diesen Resultaten zu erwartenden Reductionsproducte fanden wir bei Versuchen, die nach Versuch No. 3 (siehe oben) ausgeführt wurden, als der Rückstand in der Kälte drei Mal nacheinander mit der 5- bis 6-fachen Menge Ligroïn vom Sdp. 70 — 80° ausgezogen und die erhaltenen Lösungen I, II, III bei niedrigen Temperaturen unter Anwendung des Vacuums fractionirt krystallisirt wurden. Die dabei erhaltenen Krystallisationen zeigten folgende Schmelzpunkte.

No.	Lösung I	Lösung II	Lösung III
1	140°	140°	140°
2	138—140°	140°	140°
3	130—135°	135°	138—140°
4	67—72°	70—90°	138°

Die Krystallisation 4 der Lösungen I und II gaben nur wenig, zu einigen Schmelzpunktbestimmungen ausreichende Mengen von dem

niedrig schmelzenden Producte, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser Krystalle vom scharfen Schmp. 71° lieferten, der mit dem des *trans*-Hexahydroterephthalsäuredimethylesters übereinstimmt.

Beim weiteren Verdunsten des Ligoïns wurde kein niedriger schmelzender Körper mehr erhalten. Bei den Lösungen I und II hinterblieb aber eine schwach gelb gefärbte ölige Flüssigkeit, die im Kältegemisch nach längerem Stehenlassen fest wurde und bei $+3-5^{\circ}$ wieder schmolz. Nach Baeyer liegt der Schmelzpunkt des *cis*-Hexahydroterephthalsäuredimethylesters bei $+3^{\circ}$.

Zur weiteren Charakterisirung wurde die ölige Flüssigkeit verseift. Sie wurde mit 10-procentiger Kalilauge eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach dem Wegkochen des abgespaltenen Methylalkohols wurde die mit Eis gekühlte Lösung mit concentrirter Salzsäure tropfenweise versetzt. Dabei fiel ein weisser, körniger Niederschlag aus, der abfiltrirt und getrocknet wurde. Er löste sich zum grössten Theil in Chloroform und hinterblieb nach dem Verdunsten der Chloroformlösung als weisser Körper, der bei $160-162^{\circ}$ schmolz und sich dadurch als *cis*-Hexahydroterephthalsäure erwies, welche nach Baeyer in Chloroform leicht löslich ist und bei $160-161^{\circ}$ schmilzt.

Der in Chloroform unlösliche, geringere Theil der Säure sublimirte und schmolz erst bei $297-308^{\circ}$, in Uebereinstimmung mit den Eigenschaften der *trans*-Hexahydroterephthalsäure, welche nach Baeyer in Chloroform unlöslich ist und gegen 300° sublimirt und schmilzt.

Was die bei diesen Versuchen nach No. 3 erhaltenen Mengenverhältnisse anlangt, so wurden 0.6 g *cis*-Hexahydroensäure und etwa 0.15 g *trans*-Hexahydroensäure erhalten, im Ganzen also ungefähr 0.75 g Hexahydroensäure.

Wenn 4 g des Ausgangsesters sich unter Selbstoxydation und Reduction nach der oben angegebenen Gleichung 2 umsetzen, so sollten daraus der Theorie nach 1.3 g Hexahydroester und dem entsprechend 1.1 g Hexahydroensäure entstehen. Durch die in Wirklichkeit nebenherlaufende Wasserstoffentwicklung (5.6 ccm) wird diese Menge nur wenig vermindert, da aber bei der fractionirten Krystallisation und bei der Verseifung des Hexahydroesters Verluste ganz unvermeidlich sind, so dürfte die erhaltene Annäherung an die Theorie befriedigend sein.

Von den übrigen isomeren Dihydroterephthalsäureestern zeigt nur noch der $A_{1,4}$ -Ester analoge Constitution. Es ist daher zu erwarten, dass er sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur ähnlich verhalten wird wie der $A_{2,3}$ -Ester. Versuche darüber sollen noch angestellt werden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.