

5 Tagen vollkommen fest. Durch Lösen in Aceton und Fällen mit Methylalkohol erhält man ein farbloses, pulveriges Produkt.

3.833 mg Sbst.: 9.90 mg CO₂, 3.210 mg H₂O.

[C₅H₈O]_x. Ber. C 71.43, H 9.52. Gef. C 70.43, H 9.37.

Reduktion von Poly-isopropenyl-methyl-keton.

Mit 70-proz. Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhält man Produkte, die auch durch wiederholtes Lösen in Benzol und Fällen mit Aceton nicht phosphor-frei erhalten werden können. Mit 70-proz. Jodwasserstoffsäure und Arsen bei 160° gewinnt man aber einen Kohlenwasserstoff, der nach dem Umfällen aus Benzol-Lösung vollkommen arsen-frei ist. Verflüssigungspunkt etwa 205°.

0.059, 0.081 g Sbst.⁴⁰⁾: 0.1850, 0.2596 g CO₂, 0.059, 0.086 g H₂O.

[C₈H₈]_x. Ber. C 88.24, H 11.76. Gef. C 87.52, 87.41, H 11.4, 11.96.

0.0214, 0.0188, 0.0190 g Sbst. in 0.2404, 0.3124, 0.4172 g Campher: Δ = 2.7, 2.3, 1.8°; M.-G. = 1000.

0.100 g Sbst. in 19.15 g Benzol: Δ = 0.028°. M.-G. = 1000.

Der Direktion der I.-G. Farbenindustrie, Werk Leverkusen, die uns in entgegenkommender Weise das Ausgangsmaterial zur Verfügung gestellt hat, sprechen wir auch an dieser Stelle den wärmsten Dank aus.

348. R. Malachowski und J. Jankiewiczówna: Zur Kenntnis der Hexahydro-terephthalsäuren.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität Lwów.]

(Eingegangen am 24. September 1934.)

Die Hexahydro-terephthalsäuren sind trotz mehrfacher Angaben über ihre Bildung bisher nur schwer zugänglich. Die bekannte Baeyersche Methode¹⁾ ist zur Beschaffung größerer Mengen, insbesondere der *cis*-Säure, wenig geeignet. Mit der katalytischen Hydrierung der Terephthalsäure hat man ebenfalls keine guten Erfahrungen gemacht²⁾.

Dagegen erhält man sehr befriedigende Resultate, wenn man die Terephthalsäure nach Baeyer mit Natrium-Amalgam bis zur Tetrahydro-säure reduziert, die Tetrahydro-säure verestert und den Ester in Eisessig mit Platinoxid nach Adams katalytisch hydriert. Die Wasserstoff-Aufnahme erfolgt glatt und quantitativ; störende Nebenreaktionen, die von Zelinsky und Glinka³⁾ bei Anwendung von kolloidalem Palladium beobachtet wurden, treten hierbei in nennenswertem Umfange nicht ein. Durch Verseifung und Trennung mit Chloroform erhält man die *cis*- und die *trans*-Hexahydro-säure im Verhältnis von 5 zu 1.

Die auf diese Weise gewonnene *cis*-Säure krystallisiert aus Wasser bei schnellem Abkühlen in 6-eckigen Blättchen, die sich beim Stehen in Tafeln verwandeln. Sie schmilzt bei 166–167° (Baeyer: 162°, Zelinsky: 168 bis 169°). Der Schmelzpunkt und die Krystallform werden durch weiteres

⁴⁰⁾ Die Substanz ist sehr schwer verbrennbar.

¹⁾ A. **245**, 138 [1888].

²⁾ R. Kuhn u. A. Wassermann, *Helv. chim. Acta* **11**, 61 [1928].

³⁾ B. **44**, 2305 [1911].

Umkrystallisieren nicht mehr verändert. Zu der von Baeyer gegebenen Charakteristik der *trans*-Säure mag noch angeführt werden, daß sie bei 312–313° (unkorr.) schmilzt und gleich der *cis*-Säure ein Calciumsalz bildet, das in heißem Wasser weniger löslich ist als in kaltem.

Über die Anhydrid-Bildung der Hexahydro-terephthalsäuren fanden wir nur eine einzige Angabe in der Literatur. Baeyer⁴⁾ behandelte die *cis*-Säure mit Acetylchlorid und erhielt dabei eine schmierige Masse, deren Eigenschaften für das Vorliegen eines äußeren Anhydrids sprachen. Wir haben gefunden, daß sich sowohl aus der *cis*- wie aus der *trans*-Säure feste, mikro-krystalline Anhydride darstellen lassen. Es sind nicht-flüchtige und in den meisten Lösungsmitteln unlösliche Körper, die dickflüssige Schmelzen geben und beim Erhitzen zersetzt werden; unter den Zerfallsprodukten ist Essigsäure-anhydrid nachweisbar. Eine Molekulargewichts-Bestimmung ergab für das Anhydrid der *cis*-Säure etwa den 9-fachen Wert des einfachen Gewichtes. Ihrem gesamten Verhalten nach sind diese Verbindungen als lineare, an den endständigen Gruppen acetylierte Polymere zu betrachten, von der Art der α -Poly-anhydride von Hill und Carothers⁵⁾.

Beim Erhitzen im Vakuum werden diese Anhydride entpolymerisiert, und es entsteht in beiden Fällen dasselbe, noch unbekanntes, innere Anhydrid der Hexahydro-terephthalsäure, welches gegen 160° schmilzt und sich durch sein Krystallisationsvermögen auszeichnet.

Mit Wasser reagiert dieses Anhydrid ziemlich langsam, schneller erfolgt die Hydrolyse durch Einwirkung von verd. Salzsäure, und es bildet sich in quantitativer Ausbeute eine Verbindung von der Zusammensetzung der Hexahydro-terephthalsäure, die in ihrem Krystall-Habitus von den schon bekannten Säuren total verschieden ist. Sie löst sich leicht in heißem Wasser und krystallisiert daraus in prachtvollen, zentimeterlangen Nadeln, die bei 170–171° schmelzen. Anfangs glaubten wir, eine neue isomere Hexahydro-säure isoliert zu haben. Doch wurde diese Vermutung durch die weitere Untersuchung nicht bestätigt, vielmehr zeigte sich, daß die bei 170–171° schmelzende Säure als die eigentliche *cis*-Säure zu betrachten ist, während die in Blättchen und Tafeln krystallisierende Säure vom Schmp. 166–167° keine einheitliche Verbindung ist, sondern ein zusammenkrystallisierendes Gemisch von ungefähr 94% *cis*-Säure und 6% *trans*-Säure darstellt. Wir konnten nämlich feststellen, daß eine künstlich bereitete Mischung von dieser Zusammensetzung ebenfalls bei 166–167° schmolz und, wenn sie aus Wasser umkrystallisiert wurde, dieselben Krystallformen zeigte wie die in üblicher Weise hergestellte *cis*-Säure. Außerdem gelingt es, die bei 166–167° schmelzende Säure auf dem Wege über das Calciumsalz in ihre Bestandteile zu zerlegen, womit zugleich eine zweckmäßige Methode zur Darstellung reiner *cis*-Form gewonnen wird.

Die Fähigkeit zur Bildung konstant krystallisierender Gemische scheint überhaupt für alle Hexahydro-phthalsäuren charakteristisch zu sein. Bekanntlich galt die Hexahydro-isophthalsäure vom Schmp. 120–122° lange Zeit für die reine *trans*-Form und wurde erst nachträglich von Goodwin und Perkin⁶⁾ als eine Mischung von gleichen Mengen der *cis*- und *trans*-

4) l. c., S. 174.

5) Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 5023 [1933].

6) Journ. chem. Soc. London **87**, 841 [1905].

Säure erkannt. Dasselbe ist auch in der *ortho*-Reihe beobachtet worden. Baeyer⁷⁾ fand namentlich, daß ein unter bestimmten Bedingungen dargestelltes Gemenge der Hexahydro-*o*-phthalsäuren „sich beim Umkrystallisieren aus Wasser nicht oder sehr schwer zerlegen läßt“.

In stereochemischer Hinsicht bedeutet das Ergebnis dieser Untersuchung eine direkte Bestätigung der Raumformeln, die von Adolf Baeyer für die Hexahydro-terephthalsäuren auf Grund ihrer Schmelzpunkts- und Löslichkeits-Verhältnisse aufgestellt worden sind⁸⁾. Für das innere Anhydrid ist die *cis*-Anordnung der Carboxylgruppen aus sterischen Gründen die einzig wahrscheinliche, und daraus folgt die gleiche Konfiguration der aus ihm unmittelbar entstehenden Säure. Dadurch erhält die Baeyersche Auffassung erst die ihr bis dahin fehlende experimentelle Grundlage. Allerdings ist diese Schlußfolgerung an die Voraussetzung gebunden, daß es sich bei den Hexahydro-terephthalsäuren ausschließlich um geometrische Isomerie handelt, somit die Zahl der bekannten Isomeren der theoretisch zu erwartenden gleich ist. Sollte dagegen die Möglichkeit einer Isomerie im Sinne der Sachsenschen Vorstellungen berücksichtigt werden, so wäre die gegebene Konfigurations-Ermittlung nicht mehr eindeutig. Für das Auftreten einer solchen Isomerie, die nicht weniger als fünf isomere Hexahydro-terephthalsäuren, darunter zwei *cis*- und drei *trans*-Formen, voraussetzt, haben wir aber bis jetzt keine Anhaltspunkte gewinnen können.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung und Eigenschaften der Hexahydro-terephthalsäuren.

75 g Δ^1 -Tetrahydro-terephthalsäure-dimethylester, in 200 ccm Eisessig gelöst, wurden in Gegenwart von 3,75 g Platinoxyd mit Wasserstoff geschüttelt, wobei innerhalb 40 Min. genau 1 Mol Wasserstoff absorbiert wurde (10050 ccm, 21^o, 740 mm). Die vom Katalysator abgesaugte Flüssigkeit wurde im Vakuum destilliert und die Fraktion 131–132,5^o bei 11 mm Druck gesammelt. Ausbeute 71 g (93,6% d. Th.). Das Ester-Gemisch verseifte man auf dem Wasserbade mit der 10-fachen Menge 10-proz. Salzsäure. Nach 3-stdg. Erwärmen wurde fast zur Trockne eingedampft, der ausgeschiedene Niederschlag mit wenig kaltem Wasser gewaschen, abgepreßt, bei 105^o getrocknet und im Soxhlet-Apparat mit Chloroform extrahiert. Der Chloroform-Extrakt wurde von der abgeschiedenen *cis*-Säure abfiltriert und das Filtrat auf ein kleines Volumen eingengt, wodurch noch weitere Mengen *cis*-Säure gewonnen wurden. Der chloroformunlösliche Anteil lieferte die *trans*-Säure. Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Wasser erhielt man 44 g *cis*-Säure vom Schmp. 166–167^o und 9 g *trans*-Säure vom Schmp. 312–313^o. Gesamtausbeute 80%, auf den Tetrahydroester berechnet.

Zwecks weiterer Reinigung wurden 40 g *cis*-Säure in 600 ccm Wasser suspendiert und mit 30 g feingepulvertem Calciumcarbonat unter Umschütteln versetzt. Nach beendeter Kohlendioxyd-Entwicklung saugte man

⁷⁾ A. 258, 145 [1890], u. zw. auf S. 219.

⁸⁾ Von R. Kuhn u. A. Wassermann, l. c. sind auch Dissoziationskonstanten zum Vergleich herangezogen worden.

ab und erhitzte die Lösung 15 Min. zum Sieden. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde heiß abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade auf 150 ccm konzentriert, wobei eine weitere Quantität des Salzes ausfiel. Die Gesamtmenge der Krystalle (40 g) digerierte man mit 600 ccm Wasser einige Stunden bei 15—20° und dampfte die filtrierte Lösung auf 120 ccm ein. Das so erhaltene reine Calciumsalz der *cis*-Säure (32.2 g) wurde mit der 5-fachen Menge 10-proz. Salzsäure versetzt und mit Äther kontinuierlich extrahiert. Ausbeute 20 g Säure, die man zuletzt noch einmal aus Wasser umkrystallisierte. Die abfallenden Mutterlaugen wurden vereinigt und lieferten nach dem Ansäuern eine Mischung von *cis*- und *trans*-Säure, die nach der Trennung mit Chloroform wiederum in der geschilderten Weise gereinigt werden konnte.

Reine *cis*-Hexahydro-terephthalsäure schmilzt bei 170—171°, ist in heißem Wasser sehr leicht löslich und krystallisiert daraus in feinen Nadeln. Beim langsamen Abkühlen können leicht mehrere Zentimeter lange Spieße erhalten werden.

0.1256, 0.1324 g Sbst.: 0.2574, 0.2708 g CO₂, 0.0788, 0.0830 g H₂O.

C₈H₁₂O₄. Ber. C 55.78, H 7.03.

Gef. „ 55.89, 55.78, „ 7.02, 7.01.

Durch Beimischung von *trans*-Säure wird der Schmelzpunkt der *cis*-Säure erniedrigt und erreicht den Minimalwert 166—167° bei einem Gehalt von 5—7% der *trans*-Form⁹⁾. Ein solches Gemisch löst sich klar in wenig heißem Wasser und scheidet sich in anscheinend einheitlichen Krystallen aus, die von der bisher bekannten Säure nicht zu unterscheiden sind. Mischungen mit 10% und mehr *trans*-Säure schmelzen in einem weiten Intervall und lassen bei der Krystallisation die Gegenwart der Beimengung leicht erkennen.

Der Methylester, aus reiner *cis*-Säure mit Diazo-methan dargestellt, schmilzt bei 14°.

Das Ca-Salz der *cis*-Säure krystallisiert in Säulen und Rhomboedern, die 2½ Mol. Krystallwasser enthalten. Es löst sich bei 20° in 15 Tln. Wasser und in 50 Tln. siedendem Wasser.

0.4110 g Sbst. (luft-trocken): 0.0890 g CaO. — 1.2254 g Sbst. verloren bei 110° 0.2128 g an Gewicht.

C₈H₁₀O₄Ca, 2½H₂O. Ber. Ca 15.70, H₂O 17.65. Gef. Ca 15.47, H₂O 17.36.

Das Ca-Salz der *trans*-Säure scheidet sich beim Abdampfen der wäßrigen Lösung in Tafeln aus und enthält ebenfalls 2½ Mol. Krystallwasser, wovon aber bei 110° nur 2 Mol. entweichen. Löslich bei 20° in 50 Tln., bei 100° in 80 Tln. Wasser.

0.4990 g Sbst. (luft-trocken): 0.1088 g CaO. — 1.5302 g Sbst. verloren bei 110° 0.2184 g an Gewicht.

C₈H₁₀O₄Ca, 2½H₂O. Ber. Ca 15.70, H₂O 14.12. Gef. Ca 15.58, H₂O 14.27.

Anhydride der Säuren.

Zur Darstellung des polymeren *cis*-Anhydrids erwärmte man 40 g Säure (Schmp. 166—167°) mit der 3-fachen Menge Essigsäureanhydrid 1 Stde. auf dem Wasserbade und destillierte darauf die gebildete

⁹⁾ Der auffallend niedrige Schmelzpunkt der Baeyerschen Präparate ist wohl durch Anwesenheit fremder Beimischungen zu erklären.

Essigsäure und das überschüssige Essigsäure-anhydrid im Vakuum ab. Es hinterließ eine zähe Masse, die beim Anrühren mit Äther allmählich erstarrte. Nach dem Waschen mit Aceton und Äther erhält man das rohe Anhydrid als ein trocknes, weißes Pulver, das bei 105–110° sehr unscharf schmilzt und, auf 230° erhitzt, in das *trans*-Anhydrid übergeht. Ausbeute 32.5 g. Leicht löslich in Chloroform, wenig in Aceton, unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. Die Substanz konnte, allerdings mit erheblichen Verlusten, aus siedendem Aceton umkrystallisiert werden. Man erhält nach 2-maligem Umlösen ein mikro-krystallines Pulver, das bei 123–127° zu einer zähen Masse schmilzt.

Zur Analyse mußte das Produkt mehrere Tage im Vakuum-Exsiccator aufbewahrt werden, bevor die Gewichtskonstanz eintrat. 0.1870, 0.1946 g Sbst.: 0.4220, 0.4400 g CO₂, 0.1124, 0.1164 g H₂O. — 0.6886 g Sbst. in 21.1 g Chloroform: Δ = 0.090°.



Ber. C 61.25, H 6.50, Mol.-Gew. 1489.

Gef. „ 61.54, 61.62, „ 6.72, 6.67, „ 1305.

Das Anhydrid wird durch Wasser und Soda nicht angegriffen. Verd. Natronlauge löst es bei leichtem Erwärmen, nach dem Ansäuern fällt die ursprüngliche Säure aus.

Das polymere *trans*-Anhydrid wird in analoger Weise bereitet und scheidet sich nach dem Abdestillieren des Essigsäure-anhydrids sofort in fester Form aus. Undeutlich krystallinisches Pulver, welches unscharf bei 262–270° schmilzt. Ist in Wasser und organischen Mitteln so gut wie unlöslich und wird durch heiße Natronlauge in die *trans*-Säure zurückverwandelt.

Da die Substanz nicht umkrystallisiert werden konnte, wurde das Rohprodukt direkt nach sorgfältigem Waschen mit Aceton und Äther analysiert.

0.1860 g Sbst.: 0.4190 g CO₂, 0.1066 g H₂O. — Gef. C 61.44, H 6.44.

Zu dem monomolekularen Anhydrid gelangt man durch Erhitzen der beiden polymeren Anhydride im Vakuum. Das *cis*-Anhydrid (Schmp. 105–110°) wurde in einem Säbelkolben bei 11 mm Druck mit freier Flamme erhitzt. Zunächst ging Essigsäure-anhydrid über, das durch Erwärmen des Rezipienten verjagt wurde; bei weiterem Erhitzen destillierte ein Produkt, das in dem nunmehr mit Eiswasser gekühlten Seitenrohr zu einer wachs-artigen Masse erstarrte. Für das Gelingen der Operation ist wesentlich, daß die übergehenden Dämpfe sofort nach der Kondensation abgekühlt werden, da sich das monomere Anhydrid bei mittleren Temperaturen schnell polymerisiert. Bei richtig ausgeführter Destillation bleibt im Kolben nur wenig hochsiedendes Harz zurück, und man bekommt aus einem Ansatz von 30 g polymerem Anhydrid 17–19 g des Produktes, welches aber, außer dem inneren Anhydrid, noch viele Beimengungen enthält. Die zerkleinerte Masse wird mit 50 ccm Äther sorgfältig zerrieben, bis sie sich ganz pulverig anfühlt, abfiltriert und mit Äther nachgewaschen. Ausbeute 11–13 g. Zur weiteren Reinigung krystallisiert man das rohe Anhydrid 2–3-mal aus Äther im Extraktionsapparat, bis nur noch wenig an den Äther abgegeben wird. Ausbeute an reinem Produkt 7–9 g. Genau dasselbe Resultat wurde erhalten, als das polymere *trans*-Anhydrid in gleicher Weise behandelt wurde.

0.1330, 0.1318 g Sbst.: 0.3042, 0.3020 g CO₂, 0.0776, 0.0778 g H₂O. — 0.6236 g Sbst. in 21.95 g Chloroform: $\Delta = 0.59^{\circ}$.

C₈H₁₀O₈. Ber. C 62.30, H 6.55, Mol.-Gew. 154.
Gef. „ 62.37, 62.49, „ 6.52, 6.60, „ 173.

Leicht löslich in Chloroform, Aceton, heißem Benzol, sehr wenig in Äther. Krystallisiert aus Benzol in kurzen Prismen, aus Aceton-Äther-Mischung in glänzenden Blättchen. Der Staub wirkt stark niesen-erregend. Das Anhydrid schmilzt, je nach Bereitung, zwischen 150^o und 160^o innerhalb einiger Grade zu einer zähen Masse. Es ist recht unbeständig und zersetzt sich allmählich beim Aufbewahren; beim Schmelzen, sowie beim Erwärmen in benzolischer Lösung bei Gegenwart von Spuren Natronlauge tritt Polymerisation ein. Einmal wurde spontane Polymerisation beim Umkrystallisieren eines nicht ganz reinen Präparates aus Benzol beobachtet.

Hydrolyse des monomeren Anhydrids: 1) Mit reinem Wasser: 1 g Anhydrid wurde mit 50 ccm Wasser versetzt und 24 Stdn. bei 15–20^o belassen. Beim Abdunsten der wäßrigen Lösung im Vakuum-Exsiccator krystallisierte die *cis*-Säure in dünnen Nadeln, die bei 170–171^o schmolzen. Ausbeute fast quantitativ. — 2) Mit Salzsäure: Man erwärmte das Anhydrid mit der 20-fachen Menge 10-proz. Salzsäure auf dem Wasserbade. Nach 20 Min. wurde die klare Lösung abgedampft und die abgeschiedene Säure aus heißem Wasser umkrystallisiert. Schmp. und Ausbeute wie bei 1).

Berichtigungen.

Jahrg. 67 [1934], Heft 7, S. 1202, 95 mm v. o. lies „ π -Oxo-campher“ statt „ π -Oxy-campher“.

Jahrg. 67 [1934], Heft 7, S. 1203, 192 mm v. o. (letzte Zeile) lies „Schmp. 204–205^o“ statt „Schmp. 210–213^o“.

Jahrg. 67 [1934], Heft 7, S. 1316, 150 mm v. o. lies „dem Fischerschen Glucosid“ statt „Amygdalin“.

Jahrg. 67 [1934], Heft 8, S. 1434, 126 mm v. o. lies „Hypo-salazinolid“ statt „Hypo-salazinol“.