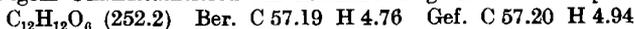


b) Der folgende Oxydationsversuch verlief weniger günstig: Zu 200 g etwa 36-proz. Propargylalkohol (Handelsprodukt) wurden 80 g konz. Schwefelsäure so zugetropft, daß die Innentemperatur 12° nicht überstieg. Nach Eintropfen von 172 g Chromtrioxyd und 275 g Schwefelsäure, mit Wasser auf 750 ccm aufgefüllt, bei 15–20° und 19 Stdn. Nachrühren erhielt man eine grüne Lösung mit einer braunen Ölschicht. Der dann gewonnene Ätherextrakt roch buttersäureähnlich und enthielt Polymerisat. Die Destillation ergab 15.1 g Vorlauf mit dem Siedebereich 20–52°/10 Torr und einem Säuregehalt von 54.7%, 27.2 g Hauptlauf vom Sdp.<sub>10</sub> 52–54.8° und 83.5% Säuregehalt, d.h. 27.6% d.Th. einer 100-proz. Säure; es verblieben etwa 10 g Rückstand.

Trimesinsäure-trimethylester: Nach üblicher Darstellung des Propiolsäure-methylesters i. Ggw. von konz. Schwefelsäure und folgender Extraktion wird der Ester destilliert. Der gelbe Rückstand wird scharf abgenutscht, der Rückstand mit Wasser gewaschen, auf Ton gestrichen und mit etwa 300 ccm Benzin ausgekocht. Das Filtrat wird auf etwa 60 ccm eingengt und ergibt ein fast weißes Produkt vom Schmp. 117–140°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol zeigt es den Schmp. 144.5–147°.



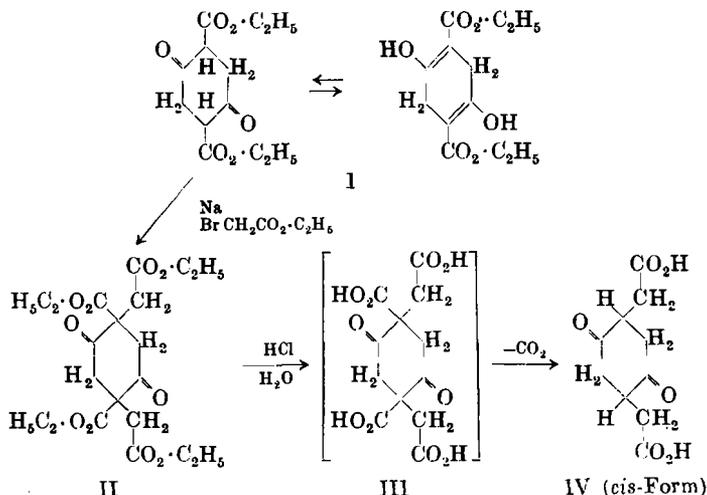
### 120. Hans Batzer und Gerhard Fritz: Notiz über Cyclohexan-dion-(2.5)-diessigsäure-(1.4)\*

[Aus dem Staatl. Forschungsinstitut für makromolekulare Chemie, Freiburg i. Br.]  
(Eingegangen am 21. März 1953)

Es wird ein Verfahren zur Darstellung der Cyclohexan-dion-(2.5)-diessigsäure-(1.4), die in zwei isomeren Formen isoliert werden konnte, beschrieben.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Polyester verschiedener Konstitution<sup>1)</sup> wurden mehrere hydroaromatische Dicarbonsäuren synthetisiert, u. a. die Cyclohexan-dion-(2.5)-diessigsäure-(1.4). Diese Verbindung ist bisher in der Literatur noch nicht beschrieben.

Die Synthese führte vom Succinylobernsteinsäure-diäthylester (I) ausgehend über folgende Reaktionsstufen:



\* Auszug aus der Diplomarbeit G. Fritz, Freiburg i. Br. 1951.

<sup>1)</sup> Vergl. u. a. Zusammenfassung in H. Batzer, Makromolekulare Chem. 10, 13 [1953].

Eine Reaktion nach obigem Schema war nicht ohne weiteres zu erwarten, da Halogen-Verbindungen mit der Dinatrium-Verbindung des Succinylobernsteinsäureesters auf verschiedene Weise reagieren.

A. von Baeyer<sup>2)</sup> erhielt zwar mit Methyl- und Äthyljodid eine Substitution des sekundären Wasserstoffs an den beiden paraständigen C-Atomen.

Im Gegensatz dazu kam N. Kishner<sup>3)</sup> bei der Kondensation der Dinatrium-Verbindung mit Chlorameisensäure-äthylester jedoch zum 2.5-Bis-[carbäthoxy-oxy]-dihydroterephthalsäure-diäthylester, also zu einer Substitution an den beiden Enolgruppen. Diese Reaktionsweise ist verständlich, da der Succinylobernsteinsäureester in Lösung praktisch vollständig enolisiert vorliegt<sup>4)</sup>. Versuche von P. C. Guha<sup>5)</sup> lassen vermuten, daß die Reaktion auch in anderer unkontrollierbarer Weise verlaufen kann.

Die Möglichkeit der Darstellung von Disemicarbazonen sowohl des Cyclohexan-dion-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4)-diessigsäure-(1.4)-tetraäthylesters (II) als auch der Cyclohexan-dion-(2.5)-diessigsäure-(1.4) (IV) beweist, daß bei der beschriebenen Reaktion die Substitution am C-Atom in der im Schema wiedergegebenen Art verläuft. Sowohl der Tetracarbonsäureester II als auch die Diessigsäure IV können in einer *cis*- und *trans*-Form<sup>6)</sup> auftreten. Die Verbindungen II und IV wurden auch in zwei Isomeren mit verschiedenen Schmelzpunkten erhalten. Welche Struktur den isolierten Isomeren zukommt, ist nicht ohne weiteres zu sagen; A. von Baeyer<sup>3)</sup> vermutet bei dem analog gebauten Diäthylsuccinylobernsteinsäure-diäthylester im festen Isomeren die *trans*-, im öligen die *cis*-Form.

Bei der Umsetzung entsteht die Verbindung II in ölicher Form, wobei ein Teil als kristallisierte Substanz vom Schmp. 103–104<sup>0</sup> (unkorr.) isoliert werden konnte. Die Verseifung beider Isomere der Verbindung II, bei der infolge Decarboxylierung der Tetracarbonsäure III unter den angewandten Bedingungen unmittelbar die Diessigsäure IV entstand, lieferte jedoch identische Gemische der Isomere der Formel IV. Die rohe Cyclohexan-dion-(2.5)-diessigsäure-(1.4) zeigt keinen einheitlichen Schmelzpunkt und läßt sich in zwei scharf schmelzende Isomere vom Schmp. 178<sup>0</sup> (unkorr.) und 194<sup>0</sup> (unkorr.) trennen.

Auch aus den reinen Isomeren der Verbindung II bilden sich beim Verseifen beide Isomere der Diessigsäure IV. Die Umlagerung der Isomere ineinander erfolgt also sehr leicht und scheint zu einem Gleichgewicht zu führen. Dabei ist die Enolform der Diessigsäure als Zwischenprodukt anzunehmen.

Hrn. Professor Dr. H. Staudinger, dem Direktor des Staatl. Forschungsinstitutes für makromolekulare Chemie, danken wir hiermit für sein Interesse und für vielfältige Unterstützung herzlichst.

<sup>2)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 232 [1893].

<sup>3)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 26, Ref. 590 [1893].

<sup>4)</sup> A. Hantzsch, Ber. dtsh. chem. Ges. 50, 1213 [1917].

<sup>5)</sup> P. C. Guha setzte die Dinatrium-Verbindung mit Brommalonester um. Er isolierte aus dem Reaktionsgemisch Kristalle vom Schmp. 128<sup>0</sup>, die die FeCl<sub>3</sub>-Reaktion gaben, vom Succinylobernsteinsäureester und Dioxyterephthalsäureester verschieden waren, deren Konstitution er aber nicht aufklären konnte; vergl. Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1359 [1939].

<sup>6)</sup> Die *cis*-Form sollte in optische Antipoden spaltbar sein, die *trans*-Form dagegen nicht, da die letztere ein Symmetriezentrum besitzt. Versuche zur Trennung in die optischen Antipoden wurden jedoch nicht durchgeführt.

## Beschreibung der Versuche

Succinylobernsteinsäure-diäthylester (I) wurde nach dem Verfahren von A. Uspenski und J. Turin<sup>7)</sup> aus Bernsteinsäure-diäthylester und zerschütteltem Natrium in guter Ausbeute (85%) erhalten.

## Cyclohexan-dion-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4)-diessigsäure-(1.4)-tetraäthylester (II)

Darstellung: 102 g (0.4 Mol) Succinylobernsteinsäure-diäthylester fügt man unter Einleiten von O<sub>2</sub>-freiem Stickstoff zu einer Lösung von 18.4 g (0.8 Mol) Natrium in etwa 900 ccm absol. Alkohol, kocht 3–4 Stdn. unter Rückfluß, destilliert die Hauptmenge des Alkohols ab und erhitzt i. Vak. (Ölpumpe) weitere 4–5 Stdn. unter öfterem Umrühren auf 150–160°.

Die hellrote staubtrockene Dinatrium-Verbindung wird nun mit 300 ccm getrocknetem Bromessigester 10 Stdn. auf 115–120° und 30–40 Stdn. auf 130° erwärmt. Der im Überschuß angewandte Bromessigester dient gleichzeitig als Lösungsmittel.

Schon nach etwa 20 Min. entfärbt sich die Mischung. Das entstandene Natriumbromid kann nach beendeter Reaktion von der neutral reagierenden Lösung abfiltriert und der überschüss. Bromessigester i. Vak. abdestilliert werden; oder der überschüss. Bromessigester wird mit Wasserdampf abgetrieben, wobei Natriumbromid in Lösung geht. In beiden Fällen erhält man ein rötlich-gelbes Öl, das in Äther aufgenommen und so lange mit 0.5–1. proz. Natronlauge ausgeschüttelt wird, bis eine Probe der äther. Lösung keine Eisen(III)-chlorid-Reaktion mehr gibt. Durch Ansäuern der wäßr.-alkal. Lösung kann der nicht umgesetzte Succinylobernsteinsäureester zurückgewonnen werden. Als Äther-Rückstand bleiben 103 g zähes Öl, das zum größten Teil aus dem Dioxo-tetracarbonsäureester II besteht (Ausb. 60% d.Th. ber. auf I).

In einer Reihe von Ansätzen der Dinatrium-Verbindung des Succinylobernsteinsäureesters mit Bromessigester wurden die Reaktionsbedingungen etwas verändert. Die günstigste Ausbeute ergab sich bei 130–140° und 40–50 Stdn. Erhitzungsdauer. Bei zu niedrigen Temperaturen (etwa 90°) verlief die Reaktion zu langsam und bei Temperaturen um 160° war das erhaltene Öl (II) tief braunrot gefärbt und die Ausbeute schlechter.

Mit Chloressigester verlief die Reaktion ähnlich wie mit Bromessigester, nur war die Ausbeute an Verbindung II viel niedriger; es entstanden dabei ölige Nebenprodukte, die z.Tl. bei Temperaturen um 240° (10<sup>-3</sup> Torr) unter starker Zersetzung übergingen, z.Tl. nicht destillierbar waren und sich auch nicht zur Diessigsäure (IV) versetzen ließen.

Die Durchführung der Reaktion in Toluol oder Chlorbenzol als Lösungsmittel erbrachte ebenfalls keinen nennenswerten Vorteil.

Trennung der Isomeren: Zur Gewinnung der krist. Form des Cyclohexan-dion-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4)-diessigsäure-(1.4)-tetraäthylesters versetzte man das ölige Rohprodukt mit der doppelten Menge Alkohol, kühlte mit Eis-Kochsalz und erhielt so 15 g (9% d.Th.) fast weißes Produkt, das mehrmals aus Alkohol umkristallisiert den Schmp. 103–104° besaß und beim Sdp. 195–200°/10<sup>-2</sup>Torr unter geringer Zersetzung siedete.

C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>O<sub>10</sub> (428.2) Ber. C 56.07 H 6.60 Gef. C 56.30 H 6.85

Der Ester ist in Wasser praktisch unlöslich, in Alkohol in der Kälte schwer, in Äther leicht löslich. Er gibt keine Eisen(III)-chlorid-Reaktion und löst sich in wäßr. Natronlauge nur langsam unter Gelbfärbung.

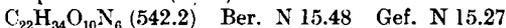
Der Rest des zähen Öles nach der Isolierung des festen Isomeren destillierte unter teilweiser Zersetzung bei 193–198°/10<sup>-2</sup> Torr als gelbliches Öl (80 g = 48% d.Th.), das auch nach wochenlangem Stehen im Eisschrank und Animpfen mit Kristallen der festen Form in verschiedenen Lösungsmitteln nicht kristallisierte; in Aceton-Kohlensäure-Mischung erstarrte es zu einer glasharten Masse.

Die keineswegs reine, ölige Verbindung II lieferte folgende Analysen-Werte:

C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>10</sub> (428.2) Ber. C 56.07 H 6.60 4 OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 42.00  
Gef. C 55.09 H 6.70 OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 42.15

<sup>7)</sup> C. 1923 III, 754.

Disemicarbazon: Ein Disemicarbazon ließ sich nur aus dem krist. Isomeren II herstellen. Die nach 30stdg. Erwärmen in alkohol. Lösung gebildete weiße Fällung wurde abfiltriert, mit Wasser und Alkohol ausgekocht und schließlich aus heißem Nitrobenzol umkristallisiert; Schmp. 245–248° (Zers.).

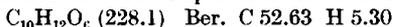


Alle Versuche, aus der öligen Form der Verbindung II ein Disemicarbazon darzustellen, blieben erfolglos. Es lag also zunächst nahe, bei diesem Produkt eine Substitution an den Enolgruppen anzunehmen. Andererseits erlauben aber die Ergebnisse von Kötz und Michels<sup>8)</sup> den Schluß, daß bei derartig gebauten Verbindungen eine Semicarbazon-Bildung infolge sterischer Hinderung nur sehr schwer eintreten oder überhaupt ausbleiben kann. Daß die ölige Substanz eine isomere Verbindung II ist, ergab sich aus der Verseifung; hier entstand aus beiden Produkten die Verbindung IV.

#### Cyclohexan-dion-(2.5)-diessigsäure-(1.4) (IV)

20g roher Cyclohexan-dion-(2.5)-dicarbonsäure(1.4)-diessigsäure-(1.4)-tetraäthylester (II) werden mit 30 ccm  $\frac{1}{2}$  konz. Salzsäure 8–10 Stdn. unter Rückfluß gekocht, bis sich alles gelöst hat. Die erhaltene gelbe Lösung wird auf etwa die Hälfte eingedampft; beim Abkühlen erhält man 83% d.Th. (9g) einer leicht gelblich gefärbten Kristallmasse, die aus verd. Salzsäure oder Aceton + Wasser umkristallisiert werden kann. Der Schmelzbereich der Substanz liegt dann zwischen 178 und 193°.

Eine fraktionierte Kristallisation aus Essigester (dem zur Erhöhung der Löslichkeit etwas Aceton zugesetzt wurde) erbrachte ein niedrighschmelzendes (Schmp. 178–179°, unkor.) und ein höherschmelzendes Isomeres (Schmp. 193.5–195°, unkor.). Das Isomere mit dem höheren Schmelzpunkt ist das schwerer lösliche.

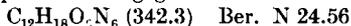


Gef. C 52.62 H 5.55 (Isomeres vom Schmp. 178–179°)

Gef. C 52.88 H 5.60 (Isomeres vom Schmp. 193.5–195°)

Die Cyclohexan-dion-(2.5)-diessigsäure-(1.4) löst sich leicht in Wasser, ziemlich leicht in Aceton, schwer in Äther; sie ist praktisch unlöslich in Benzol und gibt keine Eisen(III)-chlorid-Reaktion. Die Lösung in Natronlauge färbt sich an der Luft rasch braun.

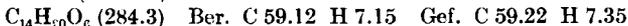
Beide Isomere bilden ziemlich leicht Disemicarbazone, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich sind und sich bei 230–235° zersetzen. Nur das aus dem Isomeren vom Schmp. 178–179° hergestellte konnte aus Dimethylformamid umkristallisiert werden; bei dem Disemicarbazon des Isomeren vom Schmp. 193.5–195° ist die Analyse des Rohproduktes angegeben.



Gef. N 24.07 (Semicarb. aus IV v. Schmp. 178–179°)

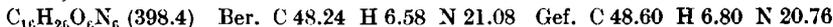
Gef. N 23.65 (Semicarb. aus IV v. Schmp. 193.5–195°)

Der Diäthylester der Cyclohexan-dion-(2.5)-diessigsäure-(1.4) wurde nach den üblichen Veresterungsverfahren aus dem Gemisch der isomeren Säuren mit Alkohol und Schwefelsäure erhalten und durch Destillation bei dem Sdp.<sub>2</sub> 188–191° gereinigt; Schmp. 48–51° (unkorr.).



Leicht löslich in Äther, ziemlich leicht in Alkohol und unlöslich in Wasser; in Alkalien löst sich der Ester langsam mit gelber Farbe.

Das Disemicarbazon des Esters, das aus Alkohol erhalten wird, schmilzt bei 246 bis 250° (Zers.) und ist sehr schwer löslich. Es wurde aus Dimethylformamid, in dem es etwas löslich ist, umkristallisiert.



<sup>8)</sup> Liebigs Ann. Chem. 350, 204 [1906].