

$\alpha$ -Nitro-isobutyrimino-cyclohexyläther: Das aus 1 g  $\alpha$ -Nitro-isobutyronitril<sup>16)</sup> und 5 g Cyclohexanol durch Einleiten von Chlorwasserstoff erhaltene und mit Äther abgeschiedene  $\alpha$ -Nitro-isobutyrimino-cyclohexyläther-hydrochlorid kristallisiert aus 10% Eisessig enthaltendem Benzol in feinen Prismen vom Schmp. 115°.

$C_{10}H_{18}O_3N_2 \cdot HCl$  (250.7) Ber. C 47.90 H 7.64 Gef. C 47.51 H 7.62

Hippurimino-cyclohexyläther: Aus der durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension von 14 g Hippursäurenitril und 10 g Cyclohexanol in Benzol erhaltenen Lösung scheiden sich nach mehreren Stdn. Kristalle des Hippurimino-cyclohexyläther-hydrochlorids ab, die wegen ihrer Hygroskopizität nicht isoliert, sondern sogleich durch kurzes Kochen mit 150 ccm Wasser hydrolysiert werden. Man erhält nach dem Aussalzen und Ausschütteln mit Äther 8 g Hippursäure-cyclohexylester, die aus Alkohol zu langen Prismen vom Schmp. 105° umkristallisiert werden.

$C_{13}H_{18}O_3N$  (261.3) Ber. C 68.94 H 7.33 N 5.36 Gef. C 69.01 H 7.39 N 5.63

Als ätherunlösliches Nebenprodukt werden bei der Hydrolyse 4 g Hippursäureamid vom Schmp. und Misch-Schmp. 185° erhalten.

[*p*-Toluolsulfonylamino]-acetimino-cyclohexyläther: [*p*-Toluolsulfonylamino]-acetimino-cyclohexyläther-hydrochlorid wird aus 3.5 g *p*-Toluolsulfonylamino-acetonitril<sup>17)</sup> und 5 g Cyclohexanol in 100 ccm Benzol-Äther-Gemisch (1:1) durch Einleiten von Chlorwasserstoff bei 0° dargestellt. Nach 12 Stdn. dampft man i. Vak. ein, löst den Rückstand in warmem Eisessig und scheidet das Hydrochlorid durch Zusatz von Äther in feinen Nadeln vom Schmp. 128° in 75-proz. Ausb. ab.

$C_{15}H_{22}O_3N_2S \cdot HCl$  (346.9) Ber. C 51.94 H 6.68 Gef. C 51.98 H 6.86

Thermische Zersetzung: 1.4 g Hydrochlorid hinterlassen nach dem Erhitzen auf 140°, wobei Chlorwasserstoff und Cyclohexen entweichen, einen Rückstand, der aus Wasser zu derben Polyedern und Prismen des *p*-Toluolsulfonylamino-acetamid<sup>s</sup> vom Schmp. 179–180° umkristallisiert wird (Lit.<sup>17)</sup> 165–166°).

$C_9H_{12}O_3N_2S$  (228.3) Ber. N 12.27 S 14.04 Gef. N 12.19 S 14.20

## 227. Franz Runge, Richard Hueter und Horst-Dieter Wulf\*): Darstellung von Polycarbonsäuren, II. Mittel.\*\*): Die Aufspaltung des $\alpha$ -substituierten Tetrahydrofuran-Ringes in der Alkalischemelze

[Aus dem Institut für technische Chemie der Universität Halle und dem Forschungslaboratorium des VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben]

(Eingegangen am 19. Juli 1954)

$\alpha$ -Tetrahydrofuryl-alkohole werden in der Alkalischemelze zu  $\omega, \omega'$ -Dicarbonsäuren aufgespalten. Der Reaktionsmechanismus wird aufgeklärt.

Bei unserem Bemühen aliphatische  $\omega, \omega'$ -Dicarbonsäuren herzustellen, wurde u. a. auch Furfurol als Ausgangsprodukt gewählt, das sich durch Kondensation mit Aldehyden und anschließende Hydrierung leicht in Tetrahydrofuryl-alkohole mit kürzeren oder längeren Seitenketten und endständiger Oxygruppe überführen läßt. Diese Verbindungen werden in schmelzenden Alkalien zu  $\omega, \omega'$ -Dicarbonsäuren aufgespalten. Da die Schmelzen eine Reihe

<sup>16)</sup> W. Steinkopf u. A. Supan, Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 2895 [1911].

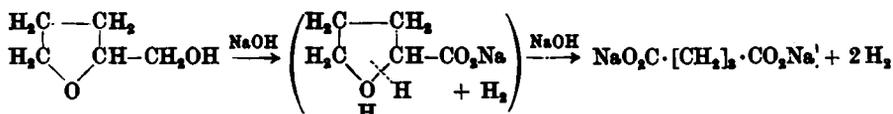
<sup>17)</sup> Wallin, zit. in Beilsteins Handb. d. org. Chemie, Bd. XI, S. 107.

\*) Dissertat. Halle, 1954.

\*\* ) I. Mittel.: F. Runge u. K. Goldann, Chem. Ber. 86, 377 [1953].

von Nebenprodukten liefern, haben wir den Reaktionsmechanismus der Aufspaltung näher untersucht, worüber im folgenden berichtet wird.

Wir erhielten beim Schmelzen von Tetrahydrofurfuryl-alkohol<sup>1)</sup> mit einem eutekt. Gemisch von Natrium- und Kaliumhydroxyd das Alkalisalz der Glutarsäure in einer Ausbeute von 59% d.Th. und gleichzeitig Wasserstoff in einer Ausbeute von 60% d.Th., so daß offenbar eine Staßsche Dehydrierung<sup>2)</sup> stattgefunden hat, wobei zunächst angenommen wurde, daß 1 Mol. Wasserstoff aus der Oxygruppe den Ätherring hydrierend gespalten hätte:

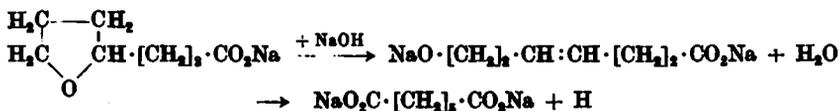


Die Übertragung dieser Reaktion auf 1- $[\alpha$ -Tetrahydrofuryl]-propanol-(3) ergab nur eine Ausbeute von 31% d.Th. an Pimelinsäure. An Nebenprodukten wurde Essigsäure, eine Monocarbonsäure vom Sdp.<sub>10</sub> 123–125°, eine weitere Dicarbonsäure und ein olefinischer Kohlenwasserstoff isoliert.

Offenbar geht die Reaktion doch nicht einfach nach dem obigen Schema vor sich, worauf schon die verhältnismäßig schwierige Aufspaltung des Tetrahydrofuran-Ringes durch katalytische Hydrierung hinweist. So vermag Raney-Nickel den Ätherring des Tetrahydrofuryl-propanols nicht zu spalten, denn H. E. Burdick und H. Adkins erhielten bei 250° und darüber  $\alpha$ -Äthyl-tetrahydrofuran neben etwas *n*-Propyl-tetrahydrofuran<sup>3)</sup>.

Bei der katalytischen Hydrierung von Furylacrolein über Kupfer-Chromoxyd-Katalysatoren bei 200° erfolgte neben der Bildung von 22% Tetrahydrofuryl-propanol eine Ringaufspaltung zu beiden Seiten des Äthersauerstoffes, die zu Heptandiol-(1.7) (20% d.Th.) und Heptandiol-(1.4) (29% d.Th.) führte<sup>3, 4)</sup>.

Da bei der Alkalischmelze der Tetrahydrofuryl-alkohole der Tetrahydrofuran-Ring nur nach der einen Richtung aufgespalten wird, erschien die Mitwirkung des naszierenden Wasserstoffs bei der Ringöffnung zweifelhaft. Um die Möglichkeit einer Ringöffnung durch hydrierende Spaltung der Ätherbrücke auszuschließen, wurde die Tetrahydrofuryl-propionsäure der Alkalischmelze unterworfen. Überraschenderweise erhielten wir hier bei der Aufarbeitung der Schmelze reine Pimelinsäure in einer Ausbeute von 54.5% d.Th. und außerdem die gleichen Nebenprodukte wie bei der Schmelze des 1- $[\alpha$ -Tetrahydrofuryl]-propanols-(3) mit Ausnahme des Olefins. Damit war erwiesen, daß nicht der naszierende Wasserstoff aus der Staßschen Reaktion, sondern die Alkalischmelze selbst die Ringaufspaltung bewirkt. Die Aufspaltung der Tetrahydrofuryl-propionsäure scheint daher folgenden Verlauf zu nehmen:



<sup>1)</sup> Henkel & Cie., Dtsch. Reichs-Pat. 725741 (C. 1948 I, 678).

<sup>2)</sup> J. Dumas u. J. S. Staß, Liebigs Ann. Chem. 85, 129 [1840].

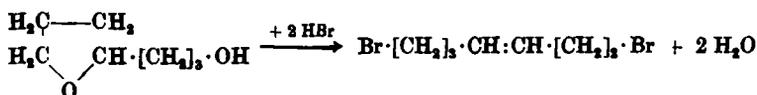
<sup>3)</sup> J. Amer. chem. Soc. 56, 438 [1934].

<sup>4)</sup> S. a. die katalyt. Hydrierung des Furylalkohols (H. Adkins, Reactions of Hydrogen compounds over copper-chromium oxide and nickel catalyst, Verl. Univ. of Wisconsin Press, Madison, Wisc., S. 76).

Dabei sättigt der naszierende Wasserstoff aus der Staßschen Dehydrierung die Doppelbindung der intermediär entstehenden Oxy-heptensäure ab.

Es ist unwahrscheinlich, daß zur Bildung der Doppelbindung sekundär Wasser abgespalten wird, da bei der Alkalischemelze von 1.4.7-Trioxy-heptan unter den gleichen Bedingungen in guter Ausbeute das Lacton der 4-Oxypimelinsäure erhalten wird. Eine einmal in der Mitte des Moleküls vorhandene Oxygruppe bleibt also während der Alkalischemelze in der Hauptsache erhalten. Andererseits fanden wir bei der Aufarbeitung der Schmelze von Tetrahydrofuryl-propanol und -propionsäure keine Oxypimelinsäure, ein Zeichen dafür, daß keine Oxygruppe in  $\gamma$ -Stellung intermediär aufgetreten ist.

Die Aufspaltung des Tetrahydrofuran-Ringes unter Bildung einer mittelständigen Doppelbindung wurde auch beobachtet, wenn man Bromwasserstoff bei Temperaturen um 150° auf Tetrahydrofuryl-propanol einwirken läßt. Es entsteht in einer Ausbeute von 90,5% d.Th. 1.7-Dibrom-hepten-(3).

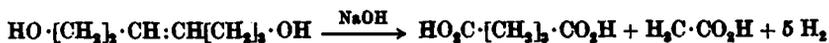


Bei niedriger Reaktionstemperatur und bei Anwendung von Essigsäure als Reaktionsmedium erhält man dagegen 1.4.7-Tribrom-heptan vom Sdp.<sub>15</sub> 184–185°<sup>5)</sup>.

Aus dem 1.7-Dibrom-hepten-(3) läßt sich über das Dinitril die Nonen-(4)-disäure-(1.9) aufbauen, die bei der Hydrierung quantitativ Azelainsäure ergibt. Um die Lage der Doppelbindung festzustellen, wurde die Säure nach der Methode von Ch. Prevost<sup>6)</sup> in die 4.5-Dibenzoyloxy-heptan-dicarbonsäure-(1.7) übergeführt. Diese wurde mit Kalilauge verseift, das entstandene Diol mit Bleitetraacetat zu 2 Moll. der Aldehydsäuren gespalten, welche bei der Oxydation Bernsteinsäure und Glutarsäure ergaben, wodurch die Lage der Doppelbindung festgelegt war.

Wenn bei der Alkalischemelze von Tetrahydrofuryl-propanol und -propionsäure intermediär eine Doppelbindung im Molekül auftritt, müßte wahrscheinlich unter den Nebenprodukten auch eine ungesättigte Säure zu finden sein. Nun weiß man seit den Untersuchungen von F. Varrentrapp<sup>7)</sup>, daß unter dem Einfluß einer Alkalischemelze eine Doppelbindung in einer aliphatischen Carbonsäure an das Ende des Moleküls wandert, wobei unter Bildung von Essigsäure eine Spaltung der Kohlenstoffkette eintritt.

Um diesen Effekt für unsere Reaktion nachzuweisen, unterwarfen wir das Hepten-(3)-diol-(1.7) der Alkalischemelze. Auch hier trat das bereits bei der Schmelze des Tetrahydrofuryl-propanols beobachtete Olefin in beträchtlicher Menge auf. Die Aufarbeitung der Schmelze ergab nahezu äquimolekulare Mengen an Glutarsäure und Essigsäure.



Beide Produkte sollte man auch bei der Alkalischemelze von Tetrahydrofuryl-propanol bzw. -propionsäure finden. Die Essigsäure als Nebenprodukt

<sup>5)</sup> J. Hamonet, Ann. Chimie [9] 10, 17 [1918]; s. auch H. Stry, H. Weitkamp u. E. L. Schulze, J. Amer. chem. Soc. 46, 2268 [1924].

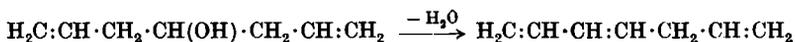
<sup>6)</sup> C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 196, 1130 [1933].

<sup>7)</sup> Liebigs Ann. Chem. 85, 196 [1840].

hatten wir bereits am Anfang erwähnt. Jetzt ließ sich auch die zweite gefundene, aber stark verunreinigte Dicarbonsäure durch Überführung in ihr Imid und Sublimation als Glutarsäure identifizieren.

Der außerdem als Nebenprodukt entstandene olefinische Kohlenwasserstoff (Ausbeute 27%) war auch bei der Alkalischemelze des Hepten-(3)-diols-(1.7), aber nicht aus der Tetrahydrofuryl-propionsäure entstanden, wofür bei deren Alkalischemelze die Ausbeute an Pimelinsäure auf 55% anstieg. Bei der Destillation des Olefins gingen etwa  $\frac{2}{3}$  bei 115° über, das letzte Drittel beim Sdp.<sub>10</sub> 118°. Zurück blieb ein klebriges Harz.

Dieses Verhalten entspricht dem des von M. Saytzeff<sup>6)</sup> beschriebenen Kohlenwasserstoffs, den dieser durch Wasserabspaltung aus Diallylcarbinol erhalten hat:



Offenbar entsteht dieser Kohlenwasserstoff aus dem Tetrahydrofuryl-propanol bzw. aus Hepten-(3)-diol-(1.7) ebenfalls durch Wasserabspaltung. Er kann sich natürlich nicht aus der Tetrahydrofuryl-propionsäure bilden.

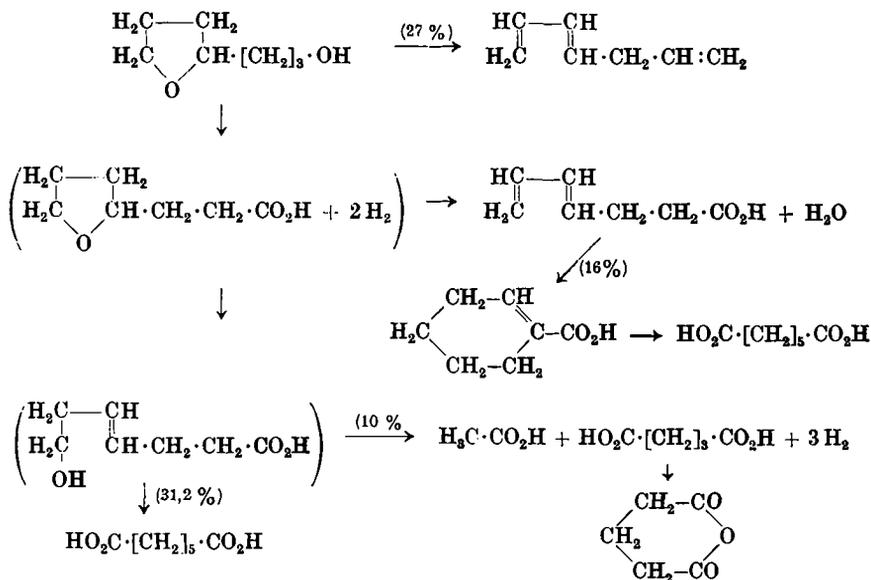
Die weiterhin als Nebenprodukt, sowohl bei der Alkalischemelze des Tetrahydrofuryl-propanols als auch der -propionsäure auftretende Monocarbonsäure konnte durch Wasserdampfdestillation von den Dicarbonsäuren getrennt werden. Die Fraktionierung der nicht mit Wasserdampf destillierten Säuren führte hingegen nicht zum Ziel, da die Fraktion der Monocarbonsäure immer durch eine andere Substanz verunreinigt blieb, die sich schließlich als Glutarsäure-anhydrid vom Schmp. 55–56° erwies. Das Amid der isolierten Monocarbonsäure hatte den überraschend hohen Schmp. 126–128° und olefinischen Charakter, so daß zunächst auf eine Säure der Konstitution  $\text{H}_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  geschlossen wurde, deren konjugiertes System der Varrentrappschen Reaktion entgangen war. Da die Säure aber keiner Dien-Synthese zugänglich war und das Amid bei der katalytischen Hydrierung nur 1 Mol. Wasserstoff aufnahm, mußte eine einfach ungesättigte cyclische Monocarbonsäure vorliegen. Tatsächlich stimmte die Säure in allen ihren Eigenschaften mit der von O. Aschan<sup>9)</sup> beschriebenen Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) überein.

Die Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) gibt in der Alkalischemelze bei Temperaturen zwischen 270° und 300° ebenfalls Pimelinsäure, eine Reaktion, die der Varrentrappschen völlig entspricht. Ein Teil der bei der Schmelze von Tetrahydrofurylpropanol und -propionsäure gebildeten Pimelinsäure dürfte auf diesem Wege entstanden sein, jedoch gibt diese Reaktion keine Erklärung für die gleichzeitig entstehende Glutarsäure.

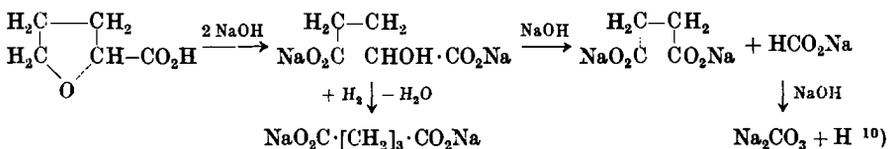
Die Bildung der freien Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) ist der umseitigen Formelreihe zu entnehmen.

Entsprechend dem Verlauf der Alkalischemelze der Tetrahydrofuryl-propionsäure findet man bei der gleichen Behandlung der Tetrahydrofuryl-buttersäure-(2) hauptsächlich Korksäure neben wenig Adipinsäure und Essigsäure als Reaktionsprodukte.

<sup>6)</sup> Liebigs Ann. Chem. 185, 144 [1877].    <sup>9)</sup> Liebigs Ann. Chem. 271, 268 [1892].



Einen beträchtlichen Unterschied in der Reaktionsweise findet man, wenn man statt des Tetrahydrofurfuryl-alkohols die Tetrahydrobrenzschleimsäure in die Alkalischmelze einsetzt. Die Ausbeute an Glutarsäure bleibt dabei hinter der aus dem Tetrahydrofurfuryl-alkohol gewonnenen stark zurück. Daneben konnten jedoch kleinere Mengen Bernsteinsäure und Kohlendioxyd isoliert werden, die nach folgender Umsetzung entstanden sein müssen:



Die Carboxygruppe erschwert offenbar die Ringspaltung unter Ausbildung einer Doppelbindung. Eine völlig analoge Reaktionsweise wurde von R. Paul<sup>11)</sup> bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Tetrahydrobrenzschleimsäure beobachtet.

Die verhältnismäßig hohe Ausbeute an Glutarsäure bei der Schmelze des Tetrahydrofurfuryl-alkohols im Vergleich zu der der Tetrahydrobrenzschleimsäure sowie das Fehlen von Dehydratisierungsprodukten macht es wahrscheinlich, daß die Bildung der Glutarsäure aus dem Tetrahydrofurfuryl-alkohol ebenfalls auf dem Wege einer Dehydratisierung und Ringerweiterung zum Dihydropyran erfolgen kann<sup>12)</sup>. Tatsächlich konnten aus dem Wasseranlagerungsprodukt des Dihydropyrans, dem 2-Oxy-tetrahydropyran, durch Alkalischmelze reichliche Mengen Glutarsäure erhalten werden.

<sup>10)</sup> H. S. Fry u. E. Otto, J. Amer. chem. Soc. **50**, 1122 [1928].

<sup>11)</sup> C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **212**, 398 [1941].

<sup>12)</sup> R. Paul, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **186**, 1409 [1928].

Alkalischnmelzen von  $\alpha$ -substituierten Tetrahydrofuranen

Reaktionsprodukt	Olefin	ungesätt. Carbonsäuren	Dicarbonsäure mit gleicher Anzahl C-Atome	Dicarbonsäuren mit Anzahl C-Atome
	kein Olefin		59% $\text{HO}_2\text{C}[\text{CH}_2]_6\text{CO}_2\text{H}$	
	kein Olefin		17% $\text{HO}_2\text{C}[\text{CH}_2]_7\text{CO}_2\text{H}$	4% $\text{HO}_2\text{C}[\text{CH}_2]_8\text{CO}_2\text{H}$
	27% Heptatrien-(1,3,6)	16% Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)	31% $\text{HO}_2\text{C}[\text{CH}_2]_6\text{CO}_2\text{H}$	10% $\text{HO}_2\text{C}[\text{CH}_2]_7\text{CO}_2\text{H}$
	kein Olefin	13% Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)	55% $\text{HO}_2\text{C}[\text{CH}_2]_6\text{CO}_2\text{H}$	10% $\text{HO}_2\text{C}[\text{CH}_2]_7\text{CO}_2\text{H}$
$\alpha$ -CHOH $[\text{CH}_2]_4\text{CH}_2\text{OH}$	kein Olefin		44% $\text{HO}_2\text{C}[\text{CH}_2]_6\text{CH}[\text{CH}_2]_6\text{CO}_2\text{H}$	21% Polyesterharze
H:CH $[\text{CH}_2]_4\text{CH}_2\text{OH}$	48% Heptatrien-(1,3,6)		79% $\text{HO}_2\text{C}[\text{CH}_2]_6\text{CO}_2\text{H}$	23% $\text{HO}_2\text{C}[\text{CH}_2]_7\text{CO}_2\text{H}$
$\alpha$ -CH $_2$ OH	kein Olefin	8% Olefincarbonsäure	27% $\text{HO}_2\text{C}[\text{CH}_2]_6\text{CO}_2\text{H}$	6% $\text{HO}_2\text{C}[\text{CH}_2]_7\text{CO}_2\text{H}$
	29% Olefin		34% $\text{HO}_2\text{C}[\text{CH}_2]_6\text{CH}[\text{CH}_2]_6\text{CO}_2\text{H}$	

## Beschreibung der Versuche

Alkalischemelze von Tetrahydrofurfuryl-alkohol: 48 g Natriumhydroxyd und 45 g Kaliumhydroxyd (zusammen 2 Mol Alkalihydroxyd) wurden fein gepulvert, mit 78.5 g Tetrahydrofurfuryl-alkohol in einem eisernen Rührgefäß geschmolzen. Bei 220° setzte lebhafte Entwicklung von Wasserstoff ein, der über einen Rückflußkühler einem Gasmesser zugeführt wurde. Die Heizung wurde durch ein Salzbad so geregelt, daß nicht mehr als 200–300 ccm Wasserstoff/Min. entwickelt wurden. Gegen Ende der Wasserstoffentwicklung wurde die Temperatur bis auf 275° gesteigert. Insgesamt wurden innerhalb von 6 Stdn. 31 l Wasserstoff (60% d.Th.) entwickelt, wobei 6.4 g Tetrahydrofurfuryl-alkohol aus dem Reaktionsgefäß destillierten.

Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, unter Kühlung mit konz. Salzsäure angesäuert und die kongosaure Lösung mit Äther erschöpfend perforiert. Der Ätherextrakt wurde über eine kleine Raschig-Kolonnen fraktioniert:

- I. Sdp. 107–120° 15.6 g wäbr. Essigsäure = 9.45 g  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  (Titration u. Wägung als Kaliumsalz)
- II. Sdp. 135–140° 4.3 g Propionsäure
- III. Sdp.<sub>26</sub> 70–88° 2.8 g  
(ohne Kolonne)
- IV. Sdp.<sub>26</sub> 130–155° 4.5 g = 0.04 Mol Glutarsäure-anhydrid Schmp. 55–56°  
(aus Äther)
- V. Sdp.<sub>275</sub> 193° 49.3 g = 0.373 Mol Glutarsäure, Schmp. 97–98° (aus Wasser);  
Ausb. 58.8% d.Theorie.

Alkalischemelze von 1-[ $\alpha$ -Tetrahydrofuryl]-propanol-(3): 48 g Natriumhydroxyd und 45 g Kaliumhydroxyd wurden zusammen mit 100 g Tetrahydrofurylpropanol, wie zuvor beschrieben, verschmolzen. Ab 220° entwickelten sich insgesamt 33.5 l Wasserstoff. Durch einen Hahn an unteren Ende des Rückflußkühlers wurde in kurzen Zeitabständen ein Destillat entnommen, das in 18.5 g Wasser und 19.7 g Olefin getrennt wurde.

Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, mit konz. Salzsäure kongosauer gemacht und mit Wasserdampf destilliert bis das Destillat klar übergang. Wasserdampfdestillat und Rückstand wurden gesondert mit Äther perforiert. Der Ätherextrakt des Destillates ergab nach Fraktionierung 5.13 g Essigsäure (0.085 Mol) und 15.5 g (0.124 Mol) Monocarbonsäure vom Sdp.<sub>10</sub> 123–125° und SZ 444; 447. Der Ätherextrakt des Rückstandes wurde völlig eingedampft und mehrfach aus Benzol umkristallisiert: 38.3 g (0.24 Mol) Pimelinsäure vom Schmp. 104–105°. Der Rückstand der Mutterlauge (8.9 g, Schmp. 85–92°) wurde mit wäbr. Ammoniak-Lösung neutralisiert und auf dem Wasserbad eingedampft. Anschließend wurde im Ölbad auf 200° erhitzt, wobei im Hals des Kolbens ein Sublimationsprodukt in farnkrautartigen Kristallgebilden anschoß. Schmp. und Misch-Schmp. mit Glutarimid 152°.

Nebenprodukte: Das Olefin gab bei jeder erneuten Destillation etwa  $\frac{2}{3}$  Destillat vom Sdp. 115° und etwa  $\frac{1}{3}$  vom Sdp.<sub>10</sub> 118° neben einem kleinen Rückstand (klebriges Harz). Bei Bestimmung der Jodzahl nach H. P. Kaufmann<sup>13</sup> wurde bei  $\frac{1}{2}$  stdg. Einwirkung gefunden: JZ 553; 549 (ber. für 3 isolierte Doppelbindungen 812). Heptatrien-(1.3.6): Sdp. 115°<sup>8</sup>).  $n_D^{25}$ : 1.4912;  $d_4^{25}$ : 0.8079;  $M_D$  gem.: 33.69;  $M_D$  ber. = 33.125.

$\text{C}_7\text{H}_{10}$  (94.2) Ber. C 89.4 H 10.6 Gef. C 89.89 H 10.2

Olefin vom Sdp.<sub>10</sub> 118° (Dimeres)  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}$  (188.3) Ber. C 89.4 H 10.6 Gef. C 88.79 H 10.7

Nach Hydrierung über Raney-Nickel bei 80°, 150 atü  $\text{H}_2$ , Sdp.<sub>14</sub> 112–115°;  $n_D^{20}$ : 1.4861;  $d_4^{20}$ : 0.8583. Mol.-Gew. nach Beckmann (Naphthalin) 192.5; 189.3.

Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1): Sdp.<sub>10</sub> 123–125°; SZ ber. 445, gef. 444; 447.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$  (126.2) Ber. C 66.67 H 7.94 Gef. C 66.70 H 8.11

<sup>13</sup> In A. Bömer, A. Juckenack u. J. Tillmanns „Handbuch für Lebensmittelchemie“; Fette und Öle, Springer Verlag 1939, S. 108; vergl. J. Böeseken u. E. Th. Gelber. Recueil Trav. chim. Pays-Bas 46. 161 [1927].

Dibromid: 3 g Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1), in 5 ccm Eisessig gelöst, tropfenweise mit 4 g Brom versetzt, ergaben beim Verdünnen mit Wasser farblose Kristalle vom Schmp. 147° (Ameisensäure); Ausb. 5.1 g.

$C_7H_{10}O_2Br_2$  (286.0) Ber. Br 55.93 Gef. Br 55.99

Amid: 8.5 g Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) wurden mit 15 g Thionylchlorid 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das überschüssige Thionylchlorid wurde abdestilliert und das Säurechlorid i. Vak. destilliert; Sdp.<sub>14</sub> 78–80°. Das Säurechlorid wurde unter Kühlung tropfenweise zu konz. wäßr. Ammoniak-Lösung gegeben. Farblose Kristalle vom Schmp. 126–128° (aus Wasser).

$C_7H_{11}ON$  (125.2) Ber. N 11.2 Gef. N 11.23

Cyclohexan-carbonsäureamid: 0.1686 g Cyclohexen-carbonsäureamid, in 20 ccm Methanol gelöst, verbrauchten mit 0.2 g Raney-Nickel unter Normalbedingungen 27.6 ccm Wasserstoff (ber. 30.2 ccm). Die methanol. Lösung wurde vom Katalysator abfiltriert und eingedampft. Der Rückstand lieferte aus Wasser glänzende Schuppen vom Schmp. 187°.

$C_7H_{13}ON$  (127.2) Ber. N 11.03 Gef. N 11.09

Dehydrierung von Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) mit Schwefel: 8 g Cyclohexen-carbonsäure wurden mit 4 g Schwefelblüte vermischt und im Rundkolben auf 220° erhitzt (starke Schwefelwasserstoff-Entwicklung). Die Reaktionsmasse wurde in Natronlauge gelöst, mit Aktivkohle behandelt und filtriert. Beim Ansäuern fielen 4.2 g Benzoesäure an. Schmp. und Misch-Schmp. 122°.

Alkalischemelze von 1- $\alpha$ -Tetrahydrofuryl]-propionsäure: 130 g (0.77 Mol) tetrahydrofuryl-propionsäures Natrium wurden mit 17 g Natriumhydroxyd und 45 g Kaliumhydroxyd verschmolzen. Die Wasserstoff-Entwicklung begann bei 220°. Innerhalb von 4 Stdn. entstanden 20.5 l Wasserstoff, wobei die Temperatur gegen Ende bis auf 275° gesteigert wurde. Aus dem Reaktionsgefäß destillierten 8 ccm Wasser, kein Olefin. Die Schmelze wurde wie beim Tetrahydrofuryl-propanol aufgearbeitet. Es wurden erhalten:

Pimelinsäure .....	67.0 g = 0.418 Mol
Essigsäure .....	6.2 g = 0.102 Mol
Glutarsäure .....	9.6 g = 0.076 Mol
Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) ....	12.2 g = 0.097 Mol

Alkalischemelze von 1.4.7-Trioxo-heptan<sup>14)</sup>: 114 g (0.77 Mol) 1.4.7-Trioxo-heptan wurden zusammen mit 48 g Natriumhydroxyd und 45 g Kaliumhydroxyd verschmolzen. Zwischen 200 und 220° wurden innerhalb von 5 Stdn. 48 l Wasserstoff entwickelt, wobei 20.5 ccm Wasser aus dem Reaktionsgefäß destillierten. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst und mit konz. Salzsäure kongossauer gemacht. Dabei trat keine Abscheidung wasserunlöslicher Säuren ein. Die saure Lösung wurde im Perforator mit Äther erschöpft und der Ätherextrakt fraktioniert. Sdp.<sub>0.5</sub> 193–196°; 53.0 g hochviscoses Öl, das nach einigen Stunden kristallisierte, Schmp. 81–82° (Benzol). Rückstand 24.9 g zähes Harz, SZ 12.5; VZ 526.

$C_7H_{10}O_4$  (158.2) Ber. SZ 354 VZ 708 Gef. SZ 344.9 VZ 704.4

Das Lacton erwies sich als identisch mit dem durch katalytische Hydrierung von  $\gamma$ -Keto-pimelinsäure bei 125° und 120 atü Wasserstoffdruck erhaltenen Lacton der 4-Oxy-pimelinsäure.

Alkalischemelze von Hepten-(3)-diol-(1.7): 85 g (0.655 Mol) Hepten-(3)-diol-(1.7) wurden mit 41 g Natriumhydroxyd und 38 g Kaliumhydroxyd in der üblichen Weise verschmolzen. Bei 220–270° entwickelten sich 16.5 l Wasserstoff. Dabei destillierten 15 ccm Wasser und 29.7 g (0.316 Mol) Heptatrien-(1.3.6) aus dem Reaktionsgefäß. Die Aufarbeitung der Schmelze lieferte 9.5 g Essigsäure (0.16 Mol) und 19.5 g Glutarsäure (0.148 Mol).

<sup>14)</sup> Hergestellt durch hydrolysierende Hydrierung von Furylacrolein in Wasser über Raney-Nickel in Gegenwart von 0.5% Ameisensäure.

Bromwasserstoff-Spaltung von Tetrahydrofuryl-propanol: 130 g (1 Mol) Tetrahydrofuryl-propanol wurden auf 150° erhitzt und trockener Bromwasserstoff durch eine Glasfritte in flottem Strom eingeleitet. Gleichzeitig wurde das Reaktionswasser in Form von konz. wäßr. Bromwasserstoffsäure abdestilliert. Das Einleiten wurde fortgesetzt bis die der theoret. Wassermenge entsprechende Menge Bromwasserstoffsäure übergegangen war. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Anschließend wurde über eine kleine Raschig-Kolonne destilliert:

I. Sdp.<sub>24</sub> 110–125° 9.2 g Tetrahydrofuryl-propylbromid  
 II. Sdp.<sub>24</sub> 138–140° 231.0 g 1.7-Dibrom-hepten-(3), farblose Flüssigkeit;  $n_D^{25}$ : 1.5186; Ausb. 90.5% d. Theorie.

$C_7H_{12}Br_2$  (256.0) Ber. Br 62.47 JZ 99.2 Gef. Br 62.50 JZ 99.5

Hepten-(3)-diol-(1.7)-diacetat: 265 g 1.7-Dibrom-hepten-(3) wurden zusammen mit 275 g Kaliumacetat und 200 ccm Dekalin 20 Stdn. bei 150° gerührt, dann vom gebildeten Kaliumbromid abgesaugt und über eine kleine Raschig-Kolonne fraktioniert. Nach Entfernung des Dekalins gingen bei 154–157°/19 Torr 195.5 g (87.5% d.Th.) Hepten-(3)-diol-(1.7)-diacetat, als farblose Flüssigkeit von  $n_D^{25}$ : 1.4432 über.

$C_{11}H_{18}O_4$  (214.3) Ber. C 61.68; H 8.4; Gef. C 61.66 H 8.49

Hepten-(3)-diol-(1.7): 214 g (1 Mol) Hepten-(3)-diol-(1.7)-diacetat wurden zusammen mit 120 g Kaliumhydroxyd und 50 ccm Äthanol 5 Stdn. unter Rühren und Rückfluß verseift. Danach wurde abgekühlt, mehrmals mit Äther digeriert und vom Kaliumacetat abgesaugt. Durch Vak.-Destillation des Filtrats wurden 91.5 g (70.5% d.Th.) Hepten-(3)-diol-(1.7) vom Sdp.<sub>19</sub> 156° als farblose, hygroskopische Flüssigkeit erhalten.

$C_7H_{14}O_2$  (130.2) Ber. JZ 196 Gef. JZ 206

Alkalischemelze von Cyclohexencarbonsäure: 16,0 g einer aus der Tetrahydrofuryl-propanol-Schmelze isolierten Cyclohexencarbonsäure wurden mit 80 g Natriumhydroxyd und 7,4 g Kaliumhydroxyd verschmolzen und 3 Stdn. auf 270–300° erhitzt.

Anschließend wurde die Schmelze in etwas Wasser gelöst; nach Ansäuern mit konz. Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion wurde im Perforator mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand wurde fraktioniert, wobei bei Sdp.<sub>25</sub> 135–142° 7,9 g (0,0618 Mol) einer flüssigen Säure abdestillierten, die in der üblichen Weise über das Säurechlorid in ein Amid vom Schmp. 186–187° übergeführt wurde, das als Cyclohexencarbonsäureamid identifiziert werden konnte. Der Destillationsrückstand wurde mit etwas Aktivkohle aus Wasser umkristallisiert: Schmp. und Misch-Schmp. 104–105°; Ausb. 6 g (0,0375 Mol) Pimelinsäure.

Nonen-(4)-disäure-(1.9): Zu einer Lösung von 61 g Natriumcyanid ließ man in 80 ccm Wasser in der Siedehitze unter Rühren 120 ccm Äthanol und anschließend 132 g Dibromhepten zutropfen. Nach 12stdg. Rühren unter Rückfluß wurde der Alkohol abdestilliert, etwas Wasser zugegeben und das rohe Dinitril abgetrennt. Zur Verseifung wurde es mit einer siedenden Lösung von 80 g Kaliumhydroxyd in 135 ccm Wasser und 185 ccm Äthanol 12 Stdn. unter Rückfluß gerührt. Die abgekühlte Lösung wurde mit 50 ccm Äther ausgeschüttelt, abgetrennt und unter Kühlung mit Salzsäure versetzt. Die Nonendisäure fiel dabei in farblosen Kristallen vom Schmp. 67–68° (aus Wasser) aus; Ausb. 71.4 g (74.5% d.Th.).

$C_9H_{14}O_4$  (186.2) Ber. C 58.05 H 7.53 Gef. C 58.33 H 7.48

Die Säure wurde durch Hydrierung über Raney-Nickel bei Normaldruck und Raumtemperatur quantitativ in Azelainsäure vom Schmp. 106° übergeführt. Misch-Schmp. 106°.

4.5-Dibenzoyloxy-heptan-dicarbonsäure-(1.7): 5 g Nonendisäure wurden mit 12.2 g Silberbenzoat und 6.9 g Jod gemischt, mit 60 ccm Benzol übergossen und 2 Stdn. geschüttelt. Anschließend wurde zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Der Filtrerrückstand wurde nochmals mit 50 ccm heißem Benzol ausgezogen und die Benzollösung eingedampft. Ausb. 5.53 g.

Spaltung mit Bleitetraacetat: 5.53 g 4.5-Dibenzoyloxy-heptan-dicarbonsäure-(1.7) wurden in einer Lösung von 2.5 g Kaliumhydroxyd in 45 ccm Wasser sus-

pendiert und unter Rückfluß gekocht. Dabei wurde tropfenweise solange  $n/10$  KOH zugegeben, bis die Rotfärbung von Phenolphthalein nach kurzem Kochen eben bestehen blieb. Dann wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und unter starkem Rühren 8 g feingepulvertes 65-proz. Bleitetraacetat in kleinsten Anteilen zugegeben. Nach Stehenlassen über Nacht wurde mit verd. Schwefelsäure kongosauer gemacht und Bleisulfat und ausgeschiedene Benzoesäure gemeinsam abfiltriert. Das wäßr. Filtrat wurde im Perforator mit Äther erschöpfend ausgezogen, der Äther abgedampft und der Rückstand mit ammoniakal. Silbersalzlösung 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Silber wurde mit Schwefelsäure angesäuert und zur Vertreibung der letzten Spuren Benzoesäure auf  $1/4$  des Volumens eingedampft. Die eingengte Lösung wurde mit Äther perforiert. Beim Einengen des Ätherextraktes wurden 0.4 g Bernsteinsäure vom Schmp. 185–186° (aus Wasser) erhalten.

$C_4H_6O_4$  (118.1) Ber. C 40.8 H 5.08 Gef. C 41.2 H 5.13

Das Filtrat wurde eingedampft und mit Benzol ausgezogen. Die Benzollösung hinterließ beim Verdunsten eine krist. Glutarsäure vom Schmp. 85–93°. Der Misch-Schmp. mit authent. Glutarsäure vom Schmp. 97–98° war ohne Depression. Wegen der geringen Menge mußte auf eine weitere Reinigung verzichtet werden.

Alkalischmelze von Tetrahydrobrenzschleimsäure: 89 g (0.77 Mol) Tetrahydrobrenzschleimsäure wurden mit 48 g Natriumhydroxyd und 45 g Kaliumhydroxyd in der üblichen Weise verschmolzen. Bei 220–270° wurden innerhalb von  $2\frac{1}{2}$  Stdn. 20 l Wasserstoff entwickelt. Dabei destillierten 20 ccm Wasser aus dem Reaktionsgefäß. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst und unter Kühlung mit konz. Salzsäure angesäuert. Dabei entwickelten sich reichliche Mengen Kohlendioxyd. Bei der Aufarbeitung wurden erhalten:

Glutarsäure .....	16.0 g = 0.121 Mol
Bernsteinsäure .....	3.6 g = 0.031 Mol
Tetrahydrobrenzschleimsäure .....	6.2 g = 0.054 Mol
Propionsäure .....	21.3 g = 0.289 Mol
Essigsäure .....	22.6 g = 0.377 Mol
Buttersäure in Spuren	

Alkalischmelze von 2-Oxy-tetrahydropyran<sup>15)</sup>: 48 g Natriumhydroxyd und 45 g Kaliumhydroxyd wurden im eisernen Rührgefäß auf 240° erhitzt; unter Rühren ließ man 80 g (0.77 Mol) 2-Oxy-tetrahydropyran (Sdp.<sub>10</sub> 62–66°) zutropfen. Innerhalb von  $3\frac{1}{2}$  Stdn. wurden 28 l Wasserstoff entwickelt. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, mit konz. Salzsäure kongosauer gestellt und mit Äther perforiert. Der Ätherextrakt wurde eingedampft und der krist. Rückstand durch Umkristallisation aus Benzol gereinigt. Ausb. 47 g Glutarsäure (46.2% d.Th.); Schmp. 96–98°.

<sup>15)</sup> Hergestellt durch Dehydratisieren von Tetrahydrofurfuryl-alkohol über Aluminiumoxyd zum Dihydropyran und Wasseranlagerung; s. a. Org. Syntheses 27, 43.