

Die Destillation der Mutterlauge von VI ergab neben nicht umgesetztem Tetrachloradipinsäureester und weiterem krist. Ester von VI (insges. 15.8 g) vom Sdp.<sub>1.3</sub> 158° als erstarrende Fraktion vom Sdp.<sub>0.9</sub> 110–115° den Dimethylester der  $\alpha, \alpha'$ -Dioxy-muconsäure (VII) (4.8 g), der nach 2maligem Umkristallisieren aus Methanol bei 72.5° schmolz.

$C_8H_{10}O_6$  (170.2) Ber. C 47.53 H 4.98 Gef. C 47.03 H 4.51

Durch Verseifung dieses Esters mit heißer verd. Schwefelsäure wurde die  $\alpha, \alpha'$ -Dioxy-muconsäure (VII) erhalten, die nach Umkristallisieren aus Essigester bei 271° schmolz.

$C_8H_6O_6$  (174.1) Ber. C 41.39 H 3.47 Gef. C 41.16 H 3.38

#### Hexachloradipinsäure

Bei den Darstellungsmethoden a) und c) der Tetrachloradipinsäuren schieden sich aus dem rohen Esteremisch bis zu 20% an weißen Kristallen ab, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 153–155° schmolzen.

$C_8H_2O_4Cl_6$  (380.8) Ber. C 25.04 H 2.62 Cl 55.41

Gef. C 25.39 H 2.20 Cl 56.11 Mol.-Gew. 364 (Dioxan)

Der gleiche Ester kristallisierte auch oftmals aus den hochsiedenden Fraktionen der Chlorierungen a) bis d) aus.

## 62. Wilhelm Treibs und Karl Michaelis: Synthesen mit Dicarbonsäuren, XI. Mitteil.<sup>1)</sup>: Über die Chlorierung der Glutarsäure<sup>2)</sup>

[Aus dem Institut für organische Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig]

(Eingegangen am 3. Januar 1955)

Die aus dem technischen Restsäuregemisch der Cyclohexanol-Oxydation leicht zugängliche Glutarsäure wurde durch Chlorierung unter ionischen bzw. radikalischen Bedingungen in  $\alpha, \alpha'$ -Dichlor- bzw.  $\beta$ -Chlor-glutarsäure übergeführt. Die zweckmäßigsten Darstellungsbedingungen beider Säuren wurden ermittelt.

Glutarsäure wurde von uns bequem aus dem reichlich anfallenden Restdicarbonsäure-Gemisch der technischen Adipinsäure-Herstellung (Salpetersäure-Oxydation von Cyclohexanol und verwandter cyclischer Verbindungen) gewonnen, das außer aus Oxalsäure, Bernsteinsäure und Adipinsäure zu 40–50% aus Glutarsäure besteht. Ihre einfache und wirtschaftliche Herausarbeitung bereitete zunächst große Schwierigkeiten, da sich die hierfür bisher mitgeteilten Verfahren<sup>3,4,5)</sup> als wenig geeignet erwiesen. Ältere Methoden<sup>6,7,8)</sup> hatten zur Zerlegung von Alkandicarbonsäure-Gemischen meist Löslichkeits-

<sup>1)</sup> X. Mitteil.: W. Treibs u. H. Walther, Chem. Ber. 88, 396 [1955], vorstehend.

<sup>2)</sup> Aus der Dissertat. K. Michaelis, Leipzig 1954.

<sup>3)</sup> Dtsch. Bundes-Pat.-Anm. B 6782 (1943 u. 1951), Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen/Rh. (Erfinder: F. Kögler).

<sup>4)</sup> Dtsch. Bundes-Pat.-Anm. B 6415 IVd (1943 u. 1952) u. Dtsch. Bundes-Pat. 863 193 (1943), Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen/Rh. (Erfinder: F. Kögler); C. 1953, 3637.

<sup>5)</sup> Dtsch. Bundes-Pat.-Anm. B 16591 (1952), Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen/Rh.

<sup>6)</sup> E. Böttker, Inauguraldissertat., Leipzig 1891.

<sup>7)</sup> H. Carette, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 101, 1499 [1885].

<sup>8)</sup> L. Bouveault, Bull. Soc. chim. France, Mém. [3] 19, 562 [1898].

unterschiede der Säuren bzw. ihrer Bariumsalze in verschiedenen Lösungsmitteln benutzt. Destillative Trennung der Dimethylester oder partielles Ausziehen des Säuregemisches mit Wasser ergaben unbefriedigende Ausbeuten.

Überraschenderweise ließ sich die Glutarsäure aus dem rohen Säuregemisch im Laboratoriumsversuch mittels siedenden Benzols<sup>9)</sup>, in halbtechnischem Maßstab besser und betriebssicherer mittels Chloroforms bzw. Trichloräthylens, praktisch vollständig extrahieren. Die rohe Glutarsäure ist bereits für viele Umsetzungen geeignet. Destillation ihres Methylesters und dessen Verseifung mit einem sauren Wofatit (Typ P der Farbenfabrik Wolfen) als Katalysator ergab 25–30 % der Restsäuren an Glutarsäure vom Schmp. 94–97°.

Durch thermische Zersetzung der Glutarsäure bei etwa 300° erhielten wir ebensowenig Cyclobutanon wie A. I. Vogel<sup>10)</sup>, wohl aber etwas Buttersäure.

Die Chlorierung der Glutarsäure wurde u. W. bisher noch nicht untersucht. Einige Chlorsubstitutionsprodukte<sup>11–14)</sup> waren auf anderen Wegen gewonnen worden. Die noch unbekanntes  $\alpha, \alpha'$ -Dichlor-glutarsäure wurde nach dem Vorgehen von W. Treibs und Mitarbb.<sup>15, 16)</sup> bei der Adipinsäure durch Chlorbehandlung des unverdünnten Glutarsäure-dichlorids bei Temperaturen zwischen 80 und 120° unter Belichtung dargestellt, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit nach Aufnahme von 2 Chlor je Mol. stark nachließ. Aus dem rohen Chlorierungsprodukt wurde durch Umsetzung mit wenig Wasser und Umkristallisieren aus Chloroform-Äthylacetat reine, in Wasser überaus leicht lösliche  $\alpha, \alpha'$ -Dichlor-glutarsäure vom Schmp. 163–166° erhalten (Diamid Schmp. etwa 190° (Zers.); Dianilid Schmp. 205–206° (Zers.); Diäthylester Sdp.<sub>15</sub> 148–153°). Die  $\alpha, \alpha'$ -Stellung der Chloratome konnte durch alkalische oder saure Verseifung zur Dioxysäure bewiesen werden, deren Dianilid mit dem gleichen Derivat der höherschmelzenden inaktiven  $\alpha, \alpha'$ -Dioxyglutarsäure von C. K. Ingold<sup>17)</sup> identisch war.

Die  $\alpha, \alpha'$ -Dichlor-alkandicarbonensäuren scheinen ebenso wie die *n*-Alkandicarbonensäuren und ihre  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-Derivate<sup>18)</sup> die charakteristische Oszillation der Schmelzpunkte zu zeigen, soweit das vorliegende spärliche Material bereits eine Aussage zuläßt. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte der jeweils höherschmelzenden Säuren betragen:

$\alpha, \alpha'$ -Dichlor-bernsteinsäure, Schmp. 217–218°;  
 $\alpha, \alpha'$ -Dichlor-glutarsäure, Schmp. 163–166°;  
 $\alpha, \alpha'$ -Dichlor-adipinsäure, Schmp. 186°.

Zwar steht die stereochemische Zugehörigkeit der  $\alpha, \alpha'$ -Dichlor-glutarsäure zur *meso*-Reihe noch nicht fest, wohl aber konnten W. Treibs und H. Fied-

<sup>9)</sup> Vergl. W. Markownikoff, Liebigs Ann. Chem. 802, 35 [1898].

<sup>10)</sup> J. chem. Soc. [London] 1929, 726.

<sup>11)</sup> Th. Zincke, Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 2226 [1892].

<sup>12)</sup> E. Jochem, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 31, 124 [1900].

<sup>13)</sup> M. H. Dreifuss u. C. K. Ingold, J. chem. Soc. [London] 128, 2964 [1923].

<sup>14)</sup> P. Karrer, H. Reschofsky u. W. Kaase, Helv. chim. Acta 30, 271 [1947].

<sup>15)</sup> W. Treibs u. O. Holbe, Chem. Ber. 85, 610 [1952].

<sup>16)</sup> Vergl. die vorhergehende Mitteil., W. Treibs u. H. Walther, Chem. Ber. 88, 396 [1955]. <sup>17)</sup> J. chem. Soc. [London] 119, 316 [1921].

<sup>18)</sup> H. Pauly, Z. anorg. allg. Chem. 119, 274 [1921].

ler<sup>19)</sup> dies durch optische Spaltungsversuche für die höherschmelzende  $\alpha,\alpha'$ -Dichlor-adipinsäure beweisen.

Bei energischer Einwirkung von Chlor auf Glutarsäure-dichlorid unter intensiver UV-Bestrahlung bei höherer Temperatur trat Aufspaltung zu Hexachloräthan ein.

Während Glutarsäure-dichlorid beim Kochen mit Sulfurylchlorid unter Benzoylperoxyd-Zusatz nach M. S. Kharasch und H. C. Brown<sup>18, 20)</sup> bis 3 Cl je Mol. aufnahm, wobei schwer zu trennende Chlorierungsgemische entstanden, lieferte freie Glutarsäure unter den gleichen Bedingungen in etwa 35-proz. Ausbeute die u. W. noch nicht beschriebene  $\beta$ -Chlor-glutarsäure vom Schmp. 130–132° (Dianilid Schmp. 222–224° (Zers.)). Ihre Konstitution konnte durch alkalische Verseifung zur  $\beta$ -Oxy-glutarsäure bewiesen werden, deren Bisphenylhydrazid in Übereinstimmung mit der Angabe von H. v. Pechmann und K. Jenisch<sup>21)</sup> bei 234–235° schmolz. Der beständige flüssige  $\beta$ -Chlor-glutarsäure-diäthylester ließ sich i. Vak. unzersetzt destillieren, im Widerspruch zur Angabe von M. H. Dreifuss und C. K. Ingold<sup>13)</sup>, die den gleichen Ester aus  $\beta$ -Oxy-glutarsäure-ester und Phosphorpentachlorid in ätherischer Lösung darstellten und ohne jede physikalische und analytische Kennzeichnung bemerkten: „the ester cannot be distilled“<sup>22)</sup>. Sie gewannen daraus durch Kondensation mit Natrium-malonester und nachfolgender Verseifung Methantriessigsäure, die wir analog aus dem Ester der  $\beta$ -Chlor-glutarsäure darstellten.

Chlorierung des Dichlorids der Sebacinsäure – als Beispiel einer langkettigen Alkandicarbonsäure – führte bisher nur zu komplexen Gemischen. 1853 wollte H. Carlet<sup>23)</sup> ohne nähere Angaben aus Chlor und Sebacinsäure im Sonnenlicht eine Mono- und eine Dichlorsebacinsäure als gelbe schmierige Massen erhalten haben. 1887 behauptete M. Gehring<sup>24)</sup> bei der Chlorierung von Sebacinsäure-di-*n*-butylester und Sebacinsäure-diisomylester im Sonnenlicht (10–16 Tage bei 230°) die perchlorierten Verbindungen  $C_{10}Cl_{16}O_4$  ( $C_4Cl_9$ )<sub>2</sub> und  $C_{10}Cl_{16}O_4$  ( $C_5Cl_{11}$ )<sub>2</sub> vom Schmp. 172 und 179° dargestellt zu haben. Eine Nachprüfung ergab keine perchlorierten Ester, sondern Hexachloräthan.

Der eine von uns (K. Michaelis) ist für die großzügige Unterstützung dem Leuna-Werk, in dessen wissenschaftlichem Laboratorium diese Arbeit durchgeführt wurde, zu besonderem Dank verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche

Isolierung und Reinigung der Glutarsäure: a) 100 g des gepulverten, trockenen, in seiner Zusammensetzung schwankenden Restdicarbonsäure-Gemisches wurden etwa 15 Min. mit 200–250 ccm Chloroform unter Rückfluß gekocht und heiß filtriert. Die im erkalteten Filtrat ausgeschiedene schwach gelbliche Glutarsäure (40–50%, gleichbedeutend mit vollständiger Extraktion) schmolz unter vorherigem Sintern bei 81 bis 87°. Der Schmp. ließ sich durch Umkristallisieren allein nicht über 90° erhöhen.

Äquiv.-Gew. Ber. 66.05 Gef. 87.9 (Titration)

<sup>19)</sup> Diplomarb. H. Fiedler, Leipzig 1954.

<sup>20)</sup> J. Amer. chem. Soc. **61**, 2142 [1939] u. **62**, 925 [1940].

<sup>21)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 3250 [1891].

<sup>22)</sup> Vergl. auch R. Robinson u. J. S. Watt, J. chem. Soc. [London] 1934, 1540.

<sup>23)</sup> C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **2**, 128 [1853].

<sup>24)</sup> C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **104**, 1624 [1887].

b) 100 g Glutarsäure wurden mit 150 ccm Methanol, 450 ccm Benzol und 35 ccm konz. Schwefelsäure 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abtrennen der oberen Schicht und Abdestillieren des Lösungsmittelgemisches wurde der Rückstand der fraktionierten Destillation in einer Kolonne mit mindestens 10 theoret. Böden unterworfen. Bei 104.5–106.5°/15 Torr ging der Glutarsäure-dimethylester über (Ausb. 60–70% d.Th.).

c) In die Mischung gleicher Raumeile Glutarsäure-dimethylesters und mit Salzsäure aktivierten Wofatits P (Farbenfabrik Wolfen bei Bitterfeld) wurde in einem Langhalsrundkolben Wasserdampf bis zur völligen Verseifung eingeblasen, wobei auf die Wasserdampfflüchtigkeit des Esters geachtet werden muß. Die vom Wofatit abgeessene klare Lösung wurde eingedampft und der erstarrte Rückstand aus Chloroform umkristallisiert (Ausb. an Glutarsäure vom Schmp. 94–97° 90% d.Th.); Misch-Schmp. mit einem aus Cyclopentanon gewonnenen Vergleichspräparat<sup>25)</sup>.

$\alpha,\alpha'$ -Dichlor-glutarsäure: 132 g (1 Mol) Glutarsäure wurden mittels 200 ccm Thionylchlorids in das Dichlorid übergeführt, das bei der Vak.-Destillation völlig farblos überging, hier aber undestilliert verwendet wurde. Es wurde auf 80° vorgewärmt und durch Einleiten eines kräftigen Chlorstromes unter UV-Bestrahlung bis zur berechneten Gewichtszunahme (69 g in etwa 2.5 Stdn.) chloriert, wobei zu Beginn ein Temperaturanstieg über 120° durch Kühlung vermieden wurde.

Das rohe Chlorierungsprodukt, eine gelbliche Flüssigkeit, wurde mit der doppelten Menge des zur Verseifung notwendigen Wassers überschichtet und mehrere Tage lang gelegentlich durchgeschüttelt. Unter Chlorwasserstoff-Entwicklung schieden sich gelbliche Kristalle der  $\alpha,\alpha'$ -Dichlor-glutarsäure ab, die nach Trocknen auf Ton und 2 maligem Umkristallisieren aus Chloroform-Äthylacetat bei 163–166° unter vorherigem Sintern schmolzen; farblose, strahlig-warzenförmige Kristalle, leicht löslich in Wasser, Äther und Alkoholen, unlöslich in Petroläther, Ligroin, heißem Benzol und heißem Chloroform.

$C_5H_4O_4Cl_2$  (201.0) Ber. C 29.87 H 3.01 Cl 35.28  
Gef. C 30.09 H 3.13 Cl 35.90 Äquiv.-Gew. 100.2 (Titrl.)

Diamid: Durch vorsichtiges Eintropfen des rohen Chlorierungsproduktes in eisgekühltes, konz. wäßr. Ammoniak; nach Umkristallisieren aus wenig heißem Wasser Nadelchen vom Schmp. etwa 190° (Zers.); unlöslich in Äther, wenig löslich in kaltem Wasser.

$C_5H_5O_3N_2Cl_2$  (199.0) Ber. C 30.17 H 4.05 N 14.08 Cl 35.63  
Gef. C 30.31 H 3.95 N 14.33 Cl 36.00

Dianilid: Aus der Benzollösung des rohen Chlorierungsproduktes mit benzol. Anilinlösung; nach 3 maligem Umkristallisieren aus 80-proz. Äthanol kleine farblose Blättchen vom Zersetzungsp. 205–206°.

$C_{17}H_{16}O_3N_2Cl_2$  (351.2) Ber. C 58.13 H 4.59 N 7.98 Cl 20.19  
Gef. C 58.57 H 4.58 N 8.28 Cl 20.50

Diäthylester: Durch Eintropfen des rohen Chlorierungsproduktes in überschüssiges absol. Äthanol, längeres Stehenlassen, Abscheiden mit Eis und gründliches Waschen und Trocknen. Er destilliert bei 148–153°/15 Torr als farblose Flüssigkeit von typischem Halogenestergeruch;  $d^{20}$  1.22;  $n_D^{20}$  1.454 (Ausb. 50–60%).

$C_9H_{14}O_4Cl_2$  (257.1) Ber. C 42.04 H 5.49 Cl 27.58 Gef. C 42.14 H 5.65 Cl 27.23

$\alpha,\alpha'$ -Dioxy-glutarsäure-dianilid: 10 ccm rohes Chlorierungsprodukt wurden mit 200 ccm 10-proz. Natriumcarbonatlösung mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht, mit Salzsäure angesäuert, filtriert, i.Vak. zur Trockne gedampft und mit heißem Aceton ausgezogen. Die nach Verdampfen des Lösungsmittels verbliebene dunkle Masse schied, mit Anilin aufgeköcht und mit Eis gekühlt, das Dianilid der höherschmelzenden  $\alpha,\alpha'$ -Dioxy-glutarsäure aus, das, mit verd. Salzsäure gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert, bei 223° ohne Zers. schmolz; schwer löslich in Äthanol (vergl. C. K. Ingold<sup>17)</sup>).

<sup>25)</sup> C. F. H. Allen u. W. L. Ball, *Org. Syntheses* 14, 90 [1934].

Es wurde auch durch mehrstündiges Kochen des  $\alpha, \alpha'$ -Dichlor-glutarsäure-diäthylesters mit konz. Salzsäure und analoge Weiterverarbeitung erhalten.

Chlorierender Abbau des Glutarsäure-dichlorids zu Hexachloräthan: Führte man bei der Chlorierung des Glutarsäure-dichlorids die Quecksilberlampe, durch ein Quarzrohr geschützt, zentriert in das Chlorierungsgefäß ein und kühlte von außen mit kaltem Wasser, um einen Temperaturanstieg über  $120^\circ$  zu vermeiden, so schieden sich nach einigen Stunden, wenn man nach Ausschaltung der Lampe zwischendurch mit Eiswasser kühlte, Kristalle im Dichlorid ab. Der Rückflußkühler wurde allmählich durch ein weißes Sublimat verstopft, das nach längerer Chlorierung das Hauptprodukt der Reaktion bildete. Sublimat und Ausscheidung kristallisierten aus Methanol in farblosen Blättchen vom Schmp.  $184-186^\circ$  (Kapillare zugeschmolzen) und allen Eigenschaften des Hexachloräthans (mit Wasserdampf flüchtig, campherähnlicher Geruch usw.).

$C_2Cl_6$  (236.8) Ber. C 10.15 Cl 89.85  
Gef. C 10.21 Cl 90.00 Mol.-Gew. 218.0 (kryoskop. in Benzol)

$\beta$ -Chlor-glutarsäure: Eine Mischung aus 66 g (0.5 Mol) Glutarsäure, 200 ccm Sulfurylchlorid und 1 g (0.004 Mol) Dibenzoylperoxyd wurde im Dunkeln an einem gut wirkenden Rückflußkühler auf dem Wasserbad zum leichten Sieden erhitzt. Als nach 3 Stdn. die starke, mittels einer Waschflasche kontrollierte Gasentwicklung nachließ, wurde nochmals 50 ccm Sulfurylchlorid und 1 g Dibenzoylperoxyd hinzugesetzt und weitere 3 Stdn. erhitzt. Die auskristallisierte weiße  $\beta$ -Chlor-glutarsäure wurde vom Öl durch Dekantieren getrennt, einige Male mit Chloroform digeriert und in 200 ccm Äther gelöst. Nach Verdunsten des Äthers, Waschen mit Chloroform und Umkristallisieren aus Chloroform/Äthylacetat schmolz die Säure bei  $130-132^\circ$ ; leicht löslich in Wasser, Methanol, Äthanol und Äther, sehr wenig löslich in Benzol, Petroläther und Chloroform.

$C_5H_7O_4Cl$  (166.6) Ber. C 36.05 H 4.24 Cl 21.29  
Gef. C 36.04 H 4.25 Cl 21.85 Mol.-Gew. 165.8 (Tit.)

Dianilid: Aus dem in Benzol gelösten, reinen Dichlorid und benzol. Anilinlösung; nach mehrmaligem Umkristallisieren aus viel wäBr. Äthanol flache, farblose Nadeln vom Schmp.  $222-224^\circ$  (Zers.); unlöslich in Wasser und Äther, wenig löslich in kaltem, besser in heißem Äthanol.

$C_{17}H_{17}O_2N_2Cl$  (316.8) Ber. C 64.45 H 5.41 N 8.84 Cl 11.19  
Gef. C 64.65 H 5.62 N 9.10 Cl 11.45

Diäthylester: Aus  $\beta$ -Chlor-glutarsäure-dichlorid und Äthanol; farbloses Öl, das bei  $102.5-104.5^\circ/2.5$  Torr bzw.  $92-94^\circ/1.2$  Torr siedet;  $d^{20}$  1.121;  $n_D^{20}$  1.4422.

$C_9H_{15}O_4Cl$  (222.7) Ber. C 48.54 H 6.79 Cl 15.94 Gef. C 48.85 H 6.82 Cl 15.95

Methantriessigsäure: Der  $\beta$ -Chlor-glutarsäure-diäthylester wurde nach M. Dreifuss und C. K. Ingold<sup>19)</sup> mit Natrium-malonester umgesetzt. Die Methantriessigsäure schmolz nach einmaligem Umkristallisieren aus Chloroform-Äthylacetat bei  $113-114^\circ$  (Lit.-Schmp. zwischen  $95$  und  $126^\circ$ ).

$C_7H_{10}O_6$  (190.2) Äquiv.-Gew. Ber. 63.4 Gef. 64.1

$\beta$ -Oxy-glutarsäure-bis-phenylhydrazid: 6.6 g  $\beta$ -Chlor-glutarsäure und 6.2 g wasserfreies Natriumcarbonat, gelöst in 60 ccm Wasser, wurden 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, mit überschüss. verd. Salzsäure versetzt, i. Vak. zur Trockne verdampft und mit heißem, absol. Alkohol ausgekocht. Der ölige bräunliche Rückstand des Alkohol-extraktes wurde mit der doppelten Menge Phenylhydrazin im Paraffinbad auf  $115$  bis  $125^\circ$  bis zum Erstarren der Schmelze erhitzt. Nach Zerreiben und Waschen mit Äthanol sowie Umkristallisieren aus Eisessig schmolz das Bis-phenylhydrazid der  $\beta$ -Oxy-glutarsäure bei  $234-235^\circ$  in Übereinstimmung mit der Literatur<sup>21)</sup>.

Chlorierender Abbau der Sebacinsäureester zu Hexachloräthan: Die Ester wurden aus Sebacinsäure über das Dichlorid dargestellt. Der Sebacinsäure-di-*n*-butylester destillierte bei  $178.5-179.5^\circ/3$  Torr ( $d^{20}$  0.938;  $n_D^{20}$  1.443), der Sebacin-

säure-diisooamylester bei 189–190°/3 Torr. Die Chlorierung der Ester wurde abweichend von M. Gehring<sup>24</sup>) nicht im direkten Sonnenlicht, sondern unter Bestrahlung mittels einer 75-W-UV-Lampe (5 cm von der Wand des Quarzgefäßes entfernt) vorgenommen, wodurch sich die Reaktionszeit verkürzte. Beim Einleiten eines sehr kräftigen, trockenen Chlorstromes in die Ester stieg die Temperatur unter starker Chlorwasserstoff-Entwicklung und Gewichtszunahme schnell auf über 140°. Später wurde im Salzbad allmählich auf 210–230° erhitzt. Nach 20–25 Stdn. war die Hälfte des Esters (10 g) in das campherartig riechende Hexachloräthan umgewandelt, das ab und zu aus dem Kühler herausgekratzt wurde und, aus Methanol umkristallisiert, bei 184–186° (zugeschmolzene Kapillare) schmolz, Misch-Schmp. unverändert.

### 63. Kurt Alder und Wolfgang Roth: Die Synthese der stereoisomeren Iso-santene. Darstellung des 2.3-Dimethylen-1.4-endomethylen-cyclohexans und seine Überführung in Santen

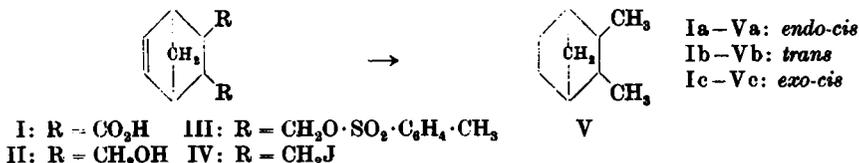
(mitbearbeitet von Adolf Grell<sup>\*)</sup>)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln a. Rh.]

(Eingegangen am 24. Dezember 1954)

Eine Synthese des Iso-santens in seinen drei stereoisomeren Varianten wird beschrieben, desgleichen die Darstellung des 2.3-Dimethylen-1.4-endomethylen-cyclohexans. Die totale katalytische Hydrierung dieses Kohlenwasserstoffs folgt dem Gesetz der „*exo*-Addition“. Die Reduktion mit naszierendem Wasserstoff ergibt das natürliche Santen.

In einer vorangegangenen Mitteilung<sup>1)</sup> haben wir darüber berichtet, wie die drei stereoisomeren Dicarbonsäuren vom Typus I: die *endo-cis*-, die *trans*- und die *exo-cis*-Form über die Etappen der Dimethylol-Verbindungen (II), der Di-tosylate (III) und der Di-jodide (IV) schließlich in die drei sterisch einheitlichen Dihydro-santene (V) überzuführen sind:



Während die Säuren I, die aus ihnen durch Reduktion ihrer Ester mit Lithiumaluminiumhydrid hervorgehenden Di-alkohole II und die von diesen abgeleiteten Di-tosylate III sowohl in ihrer ungesättigten als auch in ihrer gesättigten Form vorliegen, brachte es die Eigenart der letzten Stufe der Reaktionsfolge, die unter den Bedingungen einer katalytischen Hydrierung vorgenommene Eliminierung des Halogens, IV → V, mit sich, daß die stereoisomeren Kohlenwasserstoffe V nur als gesättigte Typen, als Dihydro-santene, erhalten werden konnten.

<sup>\*)</sup> A. Grell (Dipl.-Arbeit Köln, 1954) hat die Synthese des 2.3-Dimethylen-1.4-endomethylen-cyclohexans und einige Additionen des Kohlenwasserstoffes durchgeführt.

<sup>1)</sup> K. Alder u. W. Roth, Chem. Ber. 87, 161 [1954].