

## 23. Elektrosynthese des Di-cyclo-hexyl-dicarbonsäure-(4,4')-dimethylesters aus trans-Hexahydro-terephthalsäure-monomethylester

von Fr. Fichter und Theodor Holbro<sup>1)</sup>.

(27. XI. 37.)

### 1. Einleitung.

Von der Überzeugung ausgehend, dass hydroaromatische Säuren sich bei der Elektrolyse wie Fettsäuren verhalten, und dass die sauren Ester zweibasischer Säuren sich nach *Alex. Crum Brown* und *James Walker* besonders gut zur *Kolbe'schen* Elektrosynthese eignen, versuchten *Fr. Fichter* und *Charles Simon*<sup>2)</sup> eine derartige Synthese mit dem Monomethylester der trans-Hexahydro-phtalsäure. Indessen das gewünschte Zusammenschweissen zweier Cyclo-hexankerne wollte nicht gelingen; an seine Stelle traten Ausweichreaktionen, unter Bildung der Ester der einbasischen ungesättigten Cyclo-hexen-(1)-carbonsäure und des entsprechenden Alkohols, der Cyclo-hexanol-(2)-carbonsäure (woraus durch Oxydation noch nebenher Cyclo-hexanon-(2)-carbonsäure entstand); es bildeten sich im wesentlichen nur monomolekulare Abkömmlinge, wie man dies öfters beobachtet, wenn Widerstände der *Kolbe'schen* Elektrosynthese entgegenstehen.

Wir vermuteten, dass bei der trans-Hexahydro-phtalsäure die Nachbarschaft der Carboxylgruppen das Hindernis vorstellte, und wandten uns deshalb zu Versuchen mit trans-Hexahydro-terephthalsäure-monomethylester (trans-Cyclo-hexan-dicarbonsäure-1,4-monomethylester), die in der Tat vom gewünschten Erfolg begleitet waren, wie aus folgendem hervorgeht.

### 2. Hydrierung des Terephtalsäure-dimethylesters.

Anstelle der klassischen Methode von *v. Baeyer*, welche die Hydrierung der Terephtalsäure in zwei Stufen durchführt, sind *R. Willstätter* und *D. Jaquet*<sup>3)</sup> sowohl als *R. Kuhn* und *A. Wassermann*<sup>4)</sup> mit Hilfe von Platin oder Platinoxid in Eisessig in einem Sprung zur Hexahydrosäure gelangt. Allein die Reduktion verläuft nach unsern Beobachtungen langsam und nach *R. Kuhn* und *A. Wassermann* uneinheitlich, indem auch die Carboxylgruppe in Mitleidenschaft gezogen wird; die geringe Löslichkeit der Terephtalsäure erschwert das Arbeiten mit grössern Ansätzen. Es ist uns nun gelungen, durch Anwendung von Terephtalsäure-dimethylester als Ausgangsmaterial eine rasch verlaufende und glatte Hexahydrierung zu erzielen.

Je 25 g Terephtalsäure-dimethylester, dargestellt nach *F. Ullmann* und *C. Schläpfer*<sup>5)</sup>, wurden in 150 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und in einer 1 Liter fassenden Flasche nach Zusatz

<sup>1)</sup> Auszug aus dem II. Teil der Diss. *Th. Holbro*, Basel 1937.

<sup>2)</sup> *Helv.* **17**, 1218 (1934).      <sup>3)</sup> *B.* **51**, 776 (1918).

<sup>4)</sup> *Helv.* **11**, 61 (1928).

<sup>5)</sup> *B.* **37**, 2002 (1904); die Terephtalsäure selbst gewannen wir aus p-Tolunitril bzw. aus der daraus dargestellten p-Toluylsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanaganat.

von 5 g Platinmohr<sup>1)</sup> mit Wasserstoff bei Zimmertemperatur auf der Schüttelmaschine hydriert. Nach 5—8 Stunden war die berechnete Menge Wasserstoff verschluckt. Nach Abfiltrieren des Platins wurde der Eisessig im Vakuum abgedampft und der Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen. Unter 13 mm Druck ging ein Gemisch von cis- und trans-Hexahydro-terephthalsäure-dimethylester bei 132—134° über<sup>2)</sup>; Ausbeute 495 g hexahydrierter Ester aus 508 g Terephthalsäure-dimethylester, oder 94,5%. Um das Platinschwarz für weitere Reduktionen wieder zu beleben, wird es 2 Minuten lang mit Luft geschüttelt, und hierauf die Luft durch Wasserstoff verdrängt: die Hydrierung eines neuen Ansatzes verläuft dann rasch.

Aus dem destillierten Estergemisch krystallisiert beim Stehen der trans-Hexahydro-terephthalsäure-dimethylester (trans-Cyclo-hexan-dicarbonensäure-(1,4)-dimethylester) in prächtigen, bis 5 cm langen Prismen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther in Übereinstimmung mit *A. v. Baeyer*<sup>3)</sup> bei 71° schmolzen.

Da wir beabsichtigten, für die Elektrolysen ausschliesslich Abkömmlinge der trans-Hexahydro-terephthalsäure zu verwenden, bei denen eine sterische Hinderung der Carboxylgruppen ausgeschlossen erscheint, wurde das Estergemisch durch 4-stündiges Erhitzen mit der 10-fachen Menge 10-proz. Salzsäure auf dem Wasserbad verseift, und das erhaltene Gemisch von rund 20% trans-Säure und 80% cis-Säure mit dem gleichen Gewicht konz. Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren 8—10 Stunden auf 120° erhitzt. Geht man mit der Temperatur höher, so braucht die Umlagerung weniger Zeit, aber die erhaltene Säure ist infolge geringer Verkohlung grau gefärbt, während nach unserem Verfahren ein beinahe farbloses Präparat mit 100% Ausbeute erhalten wird, das nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei ca. 310° schmilzt<sup>4)</sup>.

### 3. trans-Hexahydro-terephthalsäure-dimethylester (II)<sup>5)</sup> und trans-Hexahydro-terephthalsäure-monomethylester (trans-Cyclo-hexan-dicarbonensäure-(1,4)-monomethylester) (I).

40 g trans-Hexahydro-terephthalsäure wurden 4 Stunden lang mit 200 g absolutem Methylalkohol unter Zusatz von 4 g konz. Schwefelsäure am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Vertreiben des überschüssigen Methylalkohols wurde mit verdünnter kalter Natriumcarbonatlösung behandelt, und der ungelöst bleibende Dimethylester nach wiederholtem Waschen aus wasserhaltigem Methylalkohol umkrystallisiert; Smp. 71°. Ausbeute 39,5 g entsprechend 84,9%. In der alkalischen Lösung findet sich ein Rest nicht veresteter trans-Hexahydroterephthalsäure sowie ein nicht unbedeutender Anteil des Monomethylesters der trans-Hexahydro-terephthalsäure. Wir filtrierten die durch sofortiges Ansäuern gefällten Anteile rasch ab (um die Verseifung des Monomethylesters zu verhindern), trockneten bei 105° und zogen mit kaltem Chloroform wiederholt aus; dabei blieben 0,5 g nicht veresterte trans-Hexahydro-terephthalsäure (1,25%) zurück, während der in Chloroform lösliche Monomethylester durch Abdampfen der Lösung gewonnen wurde; Ausbeute 4,7 g entsprechend 10,87%; Gesamtausbeute somit 97,02%. Der trans-Hexahydro-terephthalsäure-monomethylester wird aus einer Mischung von Chloroform und Petroläther krystallisiert und schmilzt dann bei 126°; die Entdecker *R. Stoermer* und *H. Ladewig*<sup>6)</sup> geben als Smp. 125° an.

<sup>1)</sup> Dargestellt nach *O. Löw*, B. **23**, 289 (1890) und *R. Willstätter*, B. **45**, 1472 (1912).

<sup>2)</sup> *R. Malachowski* und *J. Jankiewiczówna*, welche Tetrahydro-terephthalsäure-ester katalytisch bei Gegenwart von Platin mit fast 94% Ausbeute zum Hexahydroester reduzierten, fanden für das Gemisch der hydrierten Ester den Sdp. <sub>11 mm</sub> 131—132,5°, B. **67**, 1785 (1934).

<sup>3)</sup> A. **245**, 173 (1888).

<sup>4)</sup> *W. H. Mills*, *G. H. Keats*, Soc. **1935**, 1373, Smp. 309°; *R. Malachowski*, *J. Jankiewiczówna*, B. **67**, 1784 (1914), Smp. 312—313°.

<sup>5)</sup> Siehe Formelschema am Schluss. <sup>6)</sup> B. **47**, 1804 (1914).

Für die Darstellung des trans-Hexahydro-terephthalsäure-monomethylesters in grösserer Menge wurde der trans-Hexahydro-terephthalsäure-dimethylester einer gelinden Verseifung unterworfen.

100 g (0,5 Mol) Hexahydro-terephthalsäure-dimethylester wurden in 3 Liter 90-proz. Methylalkohol aufgelöst, der ausserdem 28 g Kaliumhydroxyd (0,5 Mol) gelöst enthielt, und bei Zimmertemperatur der Ruhe überlassen. Nach 48 Stunden war das Kaliumhydroxyd verbraucht. Nun wurde der Methylalkohol auf dem Wasserbad abgedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen, wobei sich 10 g unveränderter trans-Hexahydro-terephthalsäure-dimethylester (= 10%) ausschieden; der letzte Rest dieses Esters wurde durch Ausziehen der Lösung mit Äther herausgeholt.

Aus der verbleibenden Lösung der Kaliumsalze wurde durch Zusatz von konz. Salzsäure ein Gemisch von trans-Hexahydro-terephthalsäure und ihrem Monomethylester gewonnen, das nach Abfiltrieren, Auswaschen und Abpressen auf Ton bei 105° getrocknet und mit wasserfreiem Chloroform behandelt wurde; ungelöst blieben 20 g trans-Hexahydro-terephthalsäure, die durch zu weitgehende Verseifung entstanden war (23,26% Ausbeute). Die abfiltrierte chloroformische Lösung wurde eingeeengt und mit Petroläther versetzt, wodurch 59 g reiner trans-Hexahydro-terephthalsäure-monomethylester vom Smp. 126° in glänzenden Blättchen auskrystallisierten; Ausbeute 63,4%; Gesamt-ausbeute an allen Produkten 96,66%.

Da bei der Elektrolyse ein Gemisch des trans-Hexahydro-terephthalsäure-monomethylesters mit einem seiner löslichen Salze verwendet werden sollte, stellten wir durch Zusatz von Kaliummethylat zu einer methylalkoholischen Lösung der Estersäure das in Wasser und in Methylalkohol äusserst leicht lösliche Kaliumsalz des trans-Hexahydro-terephthalsäure-monomethylesters (trans-Cyclo-hexan-dicarbon-säure-(1,4)-monomethylesters) her, das bei Zusatz von Äther bei gelinder Wärme in prächtigen kleinen Nadeln herauskam.

7,525 mg Subst. gaben 2,935 mg  $K_2SO_4$   
 $C_9H_{13}O_4K$  Ber. K 17,44 Gef. K 17,50%

#### 4. Elektrolyse des Kaliumsalzes des trans-Hexahydro-terephthalsäure-monomethylesters (trans-Cyclo-hexan-dicarbon-säure-(1,4)-monomethylesters).

a) Kohlendioxydbestimmung: Das sicherste Mittel zur Beurteilung des Verlaufs der Elektrolyse organischer Säuren irgendwelcher Art ist die Messung des entwickelten Kohlendioxyds, dessen Menge, bezogen auf die angewandte Strommenge, bei der *Kolbe'schen* Elektrolyse ein Maximum erreicht, unter Entwicklung von 1 Mol  $CO_2$  für die Strommenge von 1 Faraday (= 1609 Amp.-Min.). Durch derartige Messungen an Versuchen in kleinem Maßstab ergab sich, dass eine Lösung in absolutem Methylalkohol die günstigsten Verhältnisse bietet. Die Lösung des Kaliumsalzes wurde für die Elektrolyse mit überschüssigem Monomethylester angesäuert. Zur Verhinderung des Entweichens von Methylalkoholdampf in den Absorptionsapparat für Kohlendioxyd wurde eine kleine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure an den Elektrolysierapparat angehängt.

Tabelle I.

	Dauer Min.	Coulomb- meter g Cu	Strom- menge Amp- Min.	Strom- dichte Amp./cm <sup>2</sup>	Lösungs- mittel	Konz. des Kalium- salzes	CO <sub>2</sub> g	CO <sub>2</sub> in % der für die Kolbe'sche Synthese ber. Menge
1)	90	0,776	39,3	0,197	H <sub>2</sub> O	33%	0,248	23,1
2)	30	0,270	13,7	0,206	90% CH <sub>3</sub> ·OH 10% H <sub>2</sub> O	15%	0,147	39,3
3)	30	0,281	14,2	0,215	abs. CH <sub>3</sub> ·OH	15%	0,227	58,4
4)	15	0,204	10,3	0,311	„	„	0,167	59,2
5)	10	0,154	7,8	0,353	„	„	0,128	60,1

Die Steigerung der Stromdichte verbessert die Ausbeute, aber nur unwesentlich, dafür färbt sich jedoch der Elektrolyt dunkel.

Der Vergleich mit den analogen Messungen von *Fr. Fichter* und *Charles Simon*<sup>1)</sup> ergibt klar, dass bei der vorliegenden Estersäure die Aussichten für die Durchführung der Elektrosynthese viel günstiger liegen.

#### b) Präparative Versuche.

Das Elektrolysiergefäß, ein Glaszylinder von 48 mm innerem Durchmesser und 160 mm Höhe, stand in einem von kaltem Wasser durchströmten Gefäß, und war mit einem Gummistopfen verschlossen, der in der Mitte die Anode, ein Platinblech von 10 × 40 mm an einem durch Glas geführten Stiel trug. Eine dünne, von Wasser durchflossene, der Wand anliegende Kupferspirale bildete die Kathode. Zum Nachfüllen des festen trans-Hexahydro-terephthalsäure-monomethylesters diente ein ebenfalls durch den Gummistopfen geführtes weites, oben gut verschlossenes kurzes Glasrohr, während ein Rückflusskühlerchen mit Calciumchloridrohr flüchtige Stoffe zurückhielt. Endlich war noch ein langstieliges Tropftrichterchen durch den Gummistopfen geführt, dessen Rohr bis zum Boden des Elektrolysiergefäßes reichte, und durch welches während der Elektrolyse ein getrockneter Kohlendioxidstrom eingeleitet wurde, zum Durchmischen des Elektrolyten. Andererseits erlaubte dieses Tropftrichterchen auch die Entnahme von Elektrolytproben.

Der Elektrolyt wurde hergestellt durch Auflösen von 16,64 g trans-Hexahydro-terephthalsäure-monomethylester in 57 cm<sup>3</sup> einer 0,626-n. Kalium-methylatlösung in absolutem Methylalkohol und nahm ein Gesamtvolumen von 70 cm<sup>3</sup> ein; er war 0,51-n. am Mono-Kaliumsalz des trans-Hexahydro-terephthalsäure-monomethylesters, von dem sich nicht mehr auflösen kann, und 0,77-n. an der freien Estersäure. Jeweils nach der ersten, der zweiten und der dritten Stunde wurden noch 5 g Estersäure zugesetzt. Stromstärke 1,6 Amp., anodische Stromdichte 0,2 Amp./cm<sup>2</sup>, Dauer 5 Stunden 10 Minuten; der Elektrolyt reagierte dann neutral.

Nach Abdampfen des Methylalkohols auf dem Wasserbad wurde durch Zusatz überschüssiger verdünnter Kaliumbicarbonatlösung das Neutralöl abgeschieden, in reinen Äther aufgenommen, nochmals mit verdünnter Kaliumbicarbonatlösung entsäuert, mit Wasser gewaschen und mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Aus mehreren Elektrolysen wurden unter Aufwendung von 100 g trans-Hexahydro-terephthalsäure-monomethylester 73,5 g Öl gewonnen. Aus der Kaliumbicarbonatlösung liess sich die nicht verbrauchte Estersäure zurückgewinnen.

<sup>1)</sup> Helv. 17, 1221 (1934).

Bei einer vorläufigen Trennung des Öls in leichter und schwerer flüchtige Produkte ging unter 13 mm Druck bei 70—85° etwa die Hälfte des Vorrats als farbloses Öl über. Der Rückstand im Destillierkolben erstarrte beim Stehen und lieferte 4,4 g schneeweisse Nadeln vom Smp. 87—91°, Fraktion f). Das flüssig Gebliebene wurde der fraktionierten Destillation unterworfen. So ergaben sich, unter Einbeziehung des zuerst abdestillierten Öles, schliesslich folgende Fraktionen:

a) Sdp.<sub>14 mm</sub> 82°, 33,2 g; b) Sdp.<sub>11 mm</sub> 100—135°, 3,1 g; c) Sdp.<sub>0,01 mm</sub> 110 bis 130°, Smp. 30—35°, 3,4 g; d) Sdp.<sub>0,01 mm</sub> 130—140°, Smp. 35—40°, 9,5 g; e) Sdp.<sub>0,01 mm</sub> oberhalb 140°, Smp. 40—50°, 6,6 g; f) Smp. 87—91°, 4,4 g (s. o.); g) Harz, nicht unzersetzt destillierbar, 6,4 g; h) Vorläufe, Zwischenfraktionen und Verluste 6,9 g; zusammen 73,5 g.

Über die aus den einzelnen Fraktionen isolierten Verbindungen berichten die folgenden Abschnitte.

### 5. Cyclo-hexen-(3)-carbonsäure und Cyclo-hexan-carbonsäure.

Die Fraktion a) ist ungesättigter Natur; sie entfärbt sowohl wässrige Kaliumpermanganatlösung als chloroformische Bromlösung und gibt bei der Elementaranalyse Zahlen, die ziemlich gut auf den Methylester der Cyclo-hexen-(3)-carbonsäure (V) stimmen.

5,390; 4,190 mg Subst. gaben 13,485; 10,465 mg CO<sub>2</sub> und 4,305; 3,370 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 68,53	H 8,63%
	Gef. „ 68,23; 68,12	„ 8,94; 9,00%

Allein die aus dem Ester durch Verseifen mit methylalkoholisch-wässriger Kalilauge gewonnene Säure vom Sdp.<sub>16 mm</sub> 128° schmolz nach dem Erstarren im Kältegemisch bei 0—5° anstatt bei 13—15°<sup>1)</sup> und zeigte zu hohe Wasserstoffwerte (8,52 und 8,60 statt 7,99%). Die Säure wurde darum in Chloroform gelöst und mit einer Lösung von Brom in Chloroform behandelt; sie nahm bis zur bleibenden Gelbfärbung nur ca. 63% der berechneten Menge auf. Die Chloroformlösung wurde nun im Vakuum destilliert, und nach dem Verjagen des Chloroforms teilten sich zwei Fraktionen ab:

α) Sdp.<sub>0,1 mm</sub> 67°, 3,6 g; β) Sdp.<sub>0,05 mm</sub> 139—141°, 13,8 g.

Fraktion α) erwies sich als Cyclo-hexancarbonsäure = Hexahydro-benzoesäure (VIII); Sdp.<sub>14 mm</sub> 120°<sup>2)</sup>, Smp. 28 bis 29°<sup>3)</sup>.

4,015; 4,745 mg Subst. gaben 9,635; 11,375 mg CO<sub>2</sub> und 3,485; 4,080 mg H<sub>2</sub>O  
 0,2318 g Subst. verbrauchten 18,21 cm<sup>3</sup> 0,1-n. NaOH

C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 65,58	H 9,44%	Äquiv.-Gew. 128,09
	Gef. „ 65,45; 65,38°	„ 9,71; 9,62%	„ „ 127,3

<sup>1)</sup> Sobiecki, B. 43, 1040 (1910).

<sup>2)</sup> Godchot, Bl. [4] 9, 261 (1911), Sdp.<sub>14 mm</sub> 125°.

<sup>3)</sup> Wallach, A. 389, 193 (1912), Smp. 31°.

Die Bildung des Esters dieser gesättigten Säure bei der Elektrolyse des trans-Hexahydro-terephthalsäure-monomethylesters erinnert an die Bildung von Methan bei der Acetat-Elektrolyse<sup>1)</sup>; oder, um im Rahmen der *Brown-Walker*'schen Synthese zu bleiben, an die Bildung von Buttersäure-äthylester neben Crotonsäure-äthylester bei der Elektrolyse der Salze des Äthyl-malonsäure-monoäthylesters<sup>2)</sup>.

Fraktion  $\beta$ ) erstarrte bald; aus 95-proz. Ameisensäure umkrystallisiert schmolzen die Krystalle bei 83—85<sup>0</sup> 3).

0,1710 g Subst. gaben 0,2250 g AgBr  
 $C_7H_{10}O_2Br_2$  Ber. Br 55,90 Gef. Br 55,99%

Durch die Bildung dieses Dibromids, 3,4-Dibrom-cyclohexan-carbonsäure (VII), ist bewiesen, dass die Hauptmenge der Fraktion  $\alpha$ ), wie von Anfang an vermutet, aus dem Methylester der Cyclo-hexen-(3)-carbonsäure (V) besteht.

Anhangsweise sei hier erwähnt, dass wir in der kleinen Fraktion b) auf Cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1) sowie auf Cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1) fahndeten, aber ohne Erfolg: wir fanden nur die Bestandteile von Fraktion 1) sowie trans-Hexahydro-terephthalsäure-dimethylester II, der offenbar im Verlauf der Elektrolyse durch totale Veresterung des angewandten Monomethylesters in der absolut-methylalkoholischen Lösung entstanden war. Eine weitere Menge, 2,2 g, des Dimethylesters fanden wir ferner beim Umkrystallisieren der festen Fraktionen c)—f) aus Petroläther in den Mutterlaugen; er zeigte den Sdp.<sub>0,01 mm</sub> 75—81°, den Smp. und Misch-Smp. 71°, in Übereinstimmung mit den Angaben in den Abschnitten 2 und 3.

#### 6. Di-cyclo-hexyl-dicarbonssäure-(4,4')-dimethylester(III) und Di-cyclo-hexyl-dicarbonssäure-(4,4') (IV) (Dodekahydro-diphenyl-dicarbonssäure-(4,4')).

Die Fraktionen c)—f) wurden zuerst jede für sich wiederholt aus Petroläther umkrystallisiert, und dann die Fraktionen vom gleichen Schmelzpunkt vereinigt. So wurden schliesslich einheitliche und glatt schmelzende Prismen vom Smp. 100—101<sup>0</sup> gewonnen.

4,790; 4,065 mg Subst. gaben 11,905; 10,115 mg CO<sub>2</sub> und 4,025; 3,475 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{16}H_{26}O_4$  Ber. C 68,04 H 9,28%  
 Gef. „ 67,78; 67,86 „ 9,40; 9,56%

Die Analyse beweist, dass der Dimethylester der Dodekahydro-diphenyl-dicarbonssäure-(4,4') vorliegt und dass somit die erwartete Synthese geglückt ist; es hat sich damit von Neuem erwiesen, dass die hydroaromatischen Säuren in ihrem Verhalten bei der Elektrolyse den Fettsäuren gleichen.

Der Ester ist leicht löslich in Methylalkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Petroläther.

Dodekahydro-diphenyl-dicarbonssäure-(4,4'). Durch 4-stündiges Verseifen des Esters mit wässrig-methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad am Rückflusskühler gewannen wir eine

<sup>1)</sup> O. J. Walker, N. Shukla, Faraday **27**, 35 (1931).

<sup>2)</sup> A. Crum Brown und J. Walker, A. **274**, 60 (1893).

<sup>3)</sup> W. J. Perkin jr. und G. Tattersall geben als Smp. der 3,4-Dibrom-cyclo-hexan-carbonsäure 86° an, Soc. **91**, 480 (1907).

weisse feinpulverige, in Wasser, auch in heissem, schwer lösliche Säure; man fällt sie aus der siedenden Alkalisalzlösung durch Schwefelsäure aus und saugt noch heiss ab, wobei noch vorhandene Hexahydro-terephthalsäure ins Filtrat geht. Zum Krystallisieren eignet sich am besten Eisessig; aber auch aus diesem Lösungsmittel erhält man nur kleine tafelförmige Kryställchen. Derartige Präparate zeigen keinen glatten Schmelzpunkt, oberhalb 200° beginnt eine mit Braunfärbung verknüpfte Zersetzung, und bei 245—250° schmilzt der Stoff zusammen. Trotzdem entspricht die Zusammensetzung genau der Formel  $C_{14}H_{22}O_4$ .

4,125; 3,935 mg Subst. gaben 9,985; 9,530 mg  $CO_2$  und 3,265; 3,050 mg  $H_2O$   
 0,1017 g Subst. verbrauchten 8,021  $cm^3$  0,1-n. NaOH

$C_{14}H_{22}O_4$	Ber. C 66,10	H 8,72%	Äquiv.-Gew. 127,086
	Gef. .. 66,02; 66,05	.. 8,85; 8,67%	.. .. 126,8

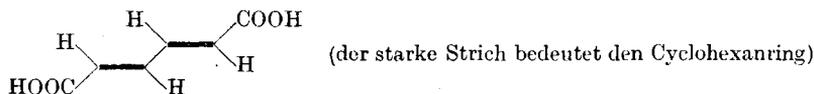
Die Säure ist in Wasser schwer löslich; bei 21° löst 1 Liter Wasser 0,014 g, bei 93° 0,19 g; ähnlich schwer löslich ist sie in Benzol, Chloroform, Äther und Petroläther, ziemlich leicht dagegen in Methyl- und Äthylalkohol.

Das Bariumsals der Dodekahydro-diphenyl-dicarbonensäure-(4,4') krystallisiert aus wässriger Lösung in hübschen feinen Nadelchen, die eine Molkel Krystallwasser enthalten, das sie bei 100° wieder verlieren.

0,1600 g Subst. verloren bei 100° 0,0074 g  $H_2O$  und gaben 0,0908 g  $BaSO_4$

$C_{14}H_{20}O_4Ba + H_2O$	Ber. $H_2O$ 4,42	Ba 33,65%
	Gef. .. 4,62	.. 33,40%

Die gut stimmenden Analysen und das eigentümliche Verhalten bei der Schmelzpunkt-Bestimmung stehen in einem gewissen Widerspruch zueinander. Es ist aber zu berücksichtigen, dass eine Säure vom Bau der Dodekahydro-diphenyl-dicarbonensäure-(4,4'), ähnlich wie Muconsäure<sup>1)</sup>, drei geometrische Isomere besitzen muss, und dass wir vermutlich zunächst ein Isomeren-Gemisch vor uns haben. Um das beständigste Isomere, die trans-trans-Dodekahydro-diphenyl-dicarbonensäure-(4,4') zu gewinnen, erhitzen wir auf



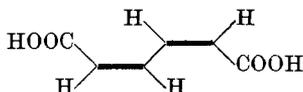
Rat von Prof. Dr. *H. Rupe* die Säure vom Smp. (200—) 245—254° im Einschmelzrohr mit konz. Salzsäure 3 Stunden lang auf 180°. Die umgelagerte, zunächst schwach grau gefärbte Säure wurde in heissem Eisessig gelöst und in der Siedehitze durch Zusatz von wenig Wasser zum Krystallisieren gebracht: sehr kleine, gedrungene Täfelchen. Der Schmelzpunkt liegt nun bedeutend höher, bei ca. 345°, aber die Zusammensetzung ist unverändert.

<sup>1)</sup> *R. Behrend* und *G. Herger*, A. **418**, 294 (1919); *J. Böseken* und *G. Slooff*, Proc. Kon. Ak. Wetensch. Amsterdam **32**, 1043 (1929), C. **1930**, 1, 1286.

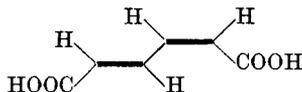
3,148; 3,968 mg Subst. gaben 7,610; 9,575 mg CO<sub>2</sub> und 2,580; 3,295 mg H<sub>2</sub>O  
 0,0478 g Subst. verbrauchten 3,740 cm<sup>3</sup> 0,1-n. NaOH

C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 66,10	H 8,72%	Äquiv.-Gew. 127,086
	Gef. „ 65,93; 65,81	„ 9,16; 9,29%	„ „ 127,7

Die Löslichkeit der trans-trans-Dodekahydro-diphenyl-dicarbon-  
 säure-(4,4') ist noch geringer als die Löslichkeit des zuerst erhaltenen  
 Präparates; in kaltem Wasser ist die trans-trans-Säure praktisch  
 unlöslich, in siedendem nur zu 0,08 g im Liter. Ob das ersterhaltene  
 Präparat vom Smp. 245—250° ein einzelnes Isomeres, z. B. die cis-  
 cis-Form vorstellt, wagen wir nicht zu entscheiden: wir halten es



für wahrscheinlicher, dass ein Gemisch der drei möglichen Isomeren  
 unter Einschluss der cis-trans-Form vorliegt.



trans-trans-Dodekahydro-diphenyl-dicarbon-säure-(4,4')-  
 dimethylester.

Dargestellt aus der bei 345° schmelzenden Säure durch Er-  
 hitzen mit Methylalkohol und Schwefelsäure krystallisierte dieser  
 Ester in prächtigen langen Nadeln aus Petroläther; der Schmelz-  
 punkt lag nun, im Gegensatz zu dem aus den Elektrolysenprodukten  
 auskrystallisierten Ester, bei 117°. Der Ester löst sich wie der niedrig  
 schmelzende leicht in Methylalkohol, Chloroform und Benzol, nur  
 schwer dagegen in kaltem Petroläther.

4,290; 4,180 mg Subst. gaben 10,705; 10,430 mg CO<sub>2</sub> und 3,620; 3,490 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 68,04	H 9,28%
	Gef. „ 68,06; 68,05	„ 9,44; 9,34%

Beim Umkrystallisieren der Fraktionen e)–f) gewannen wir als  
 schwerst löslichen Anteil noch eine kleine Menge Dodekahydro-  
 diphenyl-dicarbon-säure-(4,4')-dimethylester. Er schmolz auch bei  
 117°, wie der eben beschriebene Dimethylester der trans-trans-  
 Dodekahydro-diphenyl-dicarbon-säure-(4,4'); auch der Misch-Smp.  
 lag bei 117°.

4,410; 3,900 mg Subst. gaben 11,095; 9,825 mg CO<sub>2</sub> und 3,800; 3,320 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 68,04	H 9,28%
	Gef. „ 68,60; 68,71	„ 9,63; 9,52%

Beim Verseifen gab dieser Ester die trans-trans-Dodekahydro-  
 diphenyl-dicarbon-säure-(4,4') vom Smp. 345°. Demnach entsteht  
 bei der Elektrosynthese unmittelbar teilweise der trans-trans-Ester.

Allein damit sind die Ausbeuten am Ester der synthetischen  
 Säure noch nicht erschöpft.

Um die Mutterlaugen von der Krystallisation der Fraktionen c) bis f) richtig trennen zu können, wurden sie, nachdem weitere Krystallisationen keine einheitlich schmelzenden Fraktionen mehr ergeben wollten, von Neuem im Vakuum unter 0,01 mm destilliert. Dabei erhielten wir eine erste Fraktion vom Sdp.<sub>0,01 mm</sub> 75—81°, die nach dem Umkrystallisieren bei 71° schmolz und sich als Dimethylester der trans-Hexahydro-terephthalsäure erwies: sie ist weiter oben unter Fraktion 2) erwähnt worden.

Die Hauptmenge, 15 g, siedete indes höher; sie wurde mit methylalkoholischem Kali verseift, und lieferte 12,5 g eines Isomerengemisches der Dodekahydro-diphenyl-dicarbonsäure-(4,4'), das seinerseits bei 210° zu erweichen begann, um bei 345° durchzuschmelzen.

4,215; 3,965 mg Subst. gaben 10,190; 9,600 mg CO<sub>2</sub> und 3,305; 3,125 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 66,10	H 8,72%
	Gef. „ 65,93; 66,03	„ 8,77; 8,82%

Durch Umlagerung mit konz. Salzsäure bei 180° im Einschmelzrohr liess sich auch aus diesem Isomerengemisch die einheitliche trans-trans-Dodekahydro-diphenyl-dicarbonsäure-(4,4') vom Smp. ca. 345° darstellen, die mit dem oben beschriebenen Präparat keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte.

Die Ausbeuten an den Hauptprodukten sind folgende: aus 100 g trans-Hexahydro-terephthalsäure-monomethylester entstanden als Elektrolysenprodukt 73,5 g Ester, und daraus wurden gewonnen: 18,0 g Dodekahydro-diphenyl-dicarbonsäure-(4,4')-dimethylester, (32,5%), 21 g Cyclo-hexen-(3)-carbonsäure-(1)-methylester (38,3%), 12,3 g Cyclo-hexan-carbonsäure-methylester (22,1%) und 5,5 g trans-Hexahydro-terephthalsäure-dimethylester (7,1%). Die eingeklammerten Zahlen entsprechen dem Anteil des Ausgangsstoffs, der der betreffenden Reaktion anheimfiel, unter der Annahme, dass sich die Verluste gleichmässig auf die verschiedenen Produkte verteilen.

### 7. Zusammenfassung und Schluss.

In Tabelle II stellen wir die Produkte der Elektrolyse formelmässig mit dem Ausgangsstoff zusammen.

Durch die vorliegende Untersuchung ist erwiesen, dass sich der hydroaromatische trans-Hexahydro-terephthalsäure-monomethylester I, in methylalkoholischer Lösung mit dem Kaliumsalz gemischt, mit beträchtlicher Ausbeute zur Elektrosynthese nach *A. C. Brown* und *J. Walker* eignet<sup>1)</sup>, unter Bildung des Dodekahydro-diphenyl-dicarbonsäure-(4,4')-dimethylesters III. Als Nebenprodukte entstehen die Ester der entsprechenden einbasischen ungesättigten

<sup>1)</sup> Nach Abschluss unserer Versuche erschien eine Abhandlung von *Miss A. R. Murray* und *T. W. J. Taylor*, Soc. **1937**, 1450 über Synthese der  $\alpha, \alpha'$ -Di-cyclo-hexyl-bernsteinsäure durch Elektrolyse des Kaliumsalzes des Cyclo-hexyl-malonsäure-monoäthylesters, wobei ebenfalls, mit 17% Ausbeute, zwei Cyclo-hexylkerne, wengleich nicht unmittelbar, zusammengeschweisst werden.



Säure, der Cyclo-hexen-(3)-carbonsäure-(1) V, sowie der entsprechenden gesättigten Cyclo-hexan-carbonsäure VIII, während ein Teil des Ausgangsstoffs sich in der methylalkoholischen Lösung in den Dimethylester II umwandelt.

Die Dodekahydro-diphenyl-dicarbonensäure-(4,4') bildet verschiedene geometrische Isomere, die zunächst als Gemisch erhalten werden, während durch Umlagerung mit Salzsäure in der Hitze das einheitliche, höchst schmelzende und schwerst lösliche trans-trans-Isomere entsteht.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, Oktober 1937.

---

### Conseil de la Chimie suisse.

Séance du 30 octobre 1937 au Schweizerhof, à Berne.

---

Séance ouverte à 14 h. 15.

Présidence: M. *Fichter*, président. Sont présents: MM. *Briner*, *Dürsteler*, *Engi*, *Karrer*, *Ruzicka*, *Tschumi*, *Waser*. Excusé: M. *Rohsteiner*.

Le procès-verbal de la séance du 3 octobre 1936 ne soulevant aucune observation, est accepté sans modification, avec remerciements.

M. le président, dans un court rapport, relève l'activité du Conseil durant l'année écoulée. Il cite son invitation à la société suisse des chimistes analystes qui fêta à Baden son 50<sup>e</sup> anniversaire; il reçut à cette occasion le titre de membre d'honneur de la société.

A l'occasion du XVII<sup>e</sup> congrès et du jubilé de la société de chimie industrielle à Paris, Mulhouse et Lausanne, M. *Fichter* a assisté à la réunion du bureau de l'Union internationale en vue de l'organisation du congrès de Rome en 1938; les travaux préparatoires sont bien avancés et on a laissé à M. *Parravano* le soin de choisir les introducteurs et les conférenciers. M. le président a remis à la société de chimie industrielle, à l'occasion de son anniversaire, une adresse au nom du Conseil de la chimie suisse et des sociétés suisses de chimie.

M. *Dutoit*, Lausanne, et M. *Engi*, Bâle, ont été nommés membres d'honneur de la société de chimie industrielle.

L'élection du nouveau comité pour la période du 1<sup>er</sup> janvier 1938 au 31 décembre 1943 ne donne pas lieu à grande discussion. Notre président M. *Fichter*, malgré les démarches tentées par MM. *Briner* et *Engi*, maintient sa démission. Il ne peut accepter de prolonger son mandat, vu ses nombreuses occupations et tout particulièrement le travail que lui occasionne la direction des « *Helvetica Chimica Acta* ». Malgré une nouvelle démarche de MM. *Karrer* et *Ruzicka*, le Conseil doit, avec regret, enregistrer cette démission.

M. *Karrer* propose alors comme président M. *Briner*. Ce dernier, tout en déplorant les raisons qui nous forcent à accepter avec regrets le départ de M. *Fichter*, se tient à la disposition du Conseil. Il nous rappelle, à ce propos, qu'il n'y a aucune nécessité de choisir un président romand. M. *Fichter* lui répond que ce changement ne présente rien de particulier et que la présidence de toutes nos commissions est toujours occupée alternativement par des alémaniques et des romands. M. *Briner* est donc élu et il remercie ses collègues pour ce grand honneur. Il ne se fait aucune illusion sur la difficulté de sa tâche, vu les complications créées par les relations internationales. Il exprime toute sa reconnaissance à M. le président sortant de charge pour tout le travail effectué.