

II. Aus dem α, α' -Dibrom-diphenyl-adipinsäure-dimethylester konnten die Dihydro-diphenyl-muconsäuren dargestellt werden, deren cis-trans-Isomerie durch Umlagerung bewiesen wurde. Azofarbstoffe aus der trans-p,p'-Diamino-dihydro-diphenyl-muconsäure zeigten nur geringe Unterschiede gegenüber den gesättigten Farbstoffen aus p,p'-Diamino-diphenyl-adipinsäure.

III. Aus den Diphenyl-adipinsäuren und der trans-Dihydro-diphenyl-muconsäure konnten durch Wasserabspaltung Verbindungen mit dem Chrysegerüst erhalten werden. p-Substitution mit Halogen- oder Nitrogruppen erschwerte die Ringbildung stark. Die aus Diphenyl-adipinsäure-estern durch *Grignard*-Reaktionen dargestellten di-tertiären Glykole bildeten nur Ringe bei der Wasserabspaltung, wenn die tertiären Kohlenstoffatome mit Alkylgruppen substituiert waren; bei Substitution durch Phenyl wurde Wasser in der aliphatischen Kette abgespalten. Durch Bromierung der Diketo-hexahydro-chryse und Abspaltung von Bromwasserstoff konnte unter Oxydation durch den Luftsauerstoff ein Oxy-o-chrysenchinon dargestellt werden.

Die Analysen wurden im analytischen Laboratorium der techn.-chemischen Abteilung der ETH. ausgeführt. Der Leiterin, Fräulein *Margret Aebi*, sprechen wir an dieser Stelle für ihre sorgfältige Arbeit unseren besten Dank aus.

Technisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

193. Über die Hydrierung des Succinyl-dimalonesters.

13. Mitteilung über Ketone, Ketonsäuren und Enol-lactone¹⁾

von P. Ruggli † und Rob. Richter.

(2. VI. 49.)

Im Zusammenhang mit früheren Arbeiten über den Succinyl-dimalonester (Hexan-2,5-dion-1,1,6,6-tetracarbonsäure-tetraäthylester) (I)²⁾ wurde dessen katalytische Hydrierung unter verschiedenen Versuchsbedingungen studiert. Wir beabsichtigten, über die Stufen II und III zur noch unbekanntem Tetrahydrofuran-2,5-diessigsäure (IV) zu gelangen, die für weitere Synthesen von Interesse wäre.

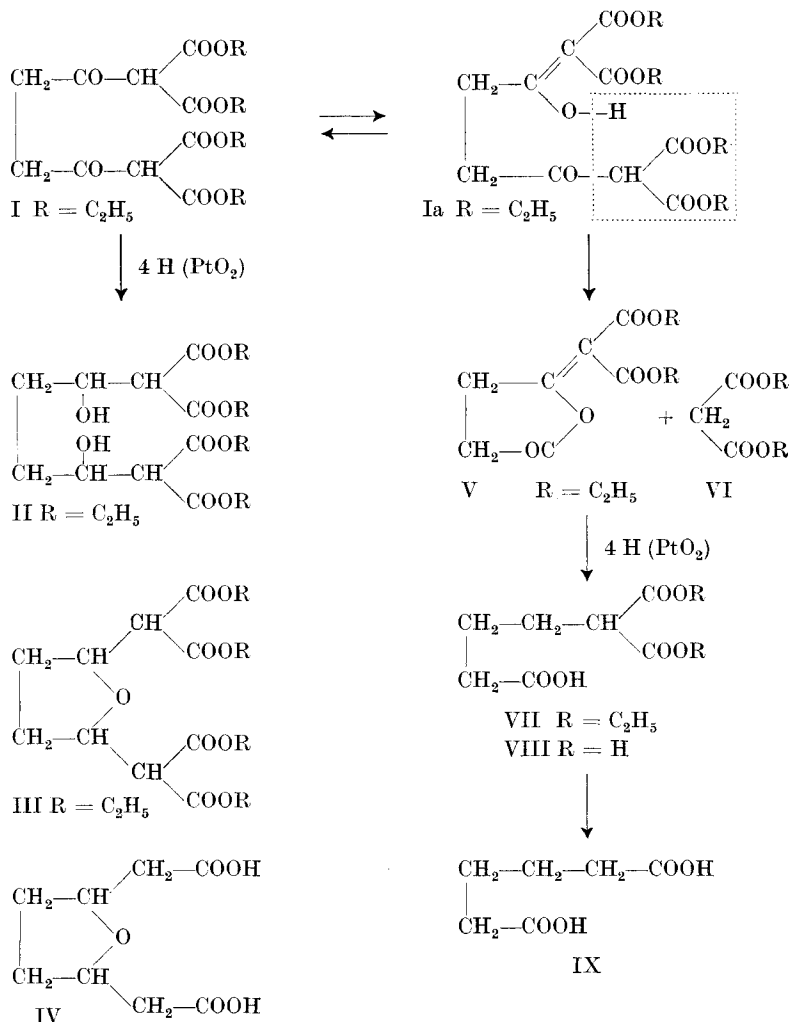
Die Hydrierung von I verläuft langsam³⁾, am besten noch mit PtO₂ in Eisessig, wobei max. 4,5 Atome H aufgenommen werden,

¹⁾ 12. Mitteilung: P. Ruggli † und A. H. Lutz, *Helv.* **30**, 1070 (1947).

²⁾ P. Ruggli † und A. Maeder, *Helv.* **26**, 1476, 1482, 1495 (1943).

³⁾ Vgl. die Hydrierung des Acetylacetons: P. Sabatier und A. Mailhe, *C. r.* **144**, 1088 (1907); *Ann. chim.* [8], **16**, 84 (1909); R. M. Hill und H. Adkins, *Am. Soc.* **60**, 1033 (1938). Die zu den Carbonylgruppen in β -Stellung stehenden 4 Carbäthoxygruppen dürften die Hydrierung, ebenso auch die Wasserabspaltung zwischen den beiden Oxygruppen in II zum Tetrahydrofuranring in III noch erschweren.

was annähernd der Theorie entspricht. Hingegen zeigt die Untersuchung des Hydrierungsproduktes, dass die Reaktion nicht einheitlich¹⁾ verläuft. Wir isolierten daraus farblose Krystalle (5—27%) von der Zusammensetzung $C_{18}H_{30}O_{10}$ (Substanz „A“, bei der es sich wahrscheinlich um einen der zwei raumisomeren Hexan-2,5-diol-1,1,6,6-tetracarbonsäure-tetraäthylester (II) handelt. Die ölige Mutterlauge liess sich mit Sodalösung in einen neutralen und einen sauren Anteil



¹⁾ Vgl. die Hydrierung des Acetessigesters: *P. Sabatier* und *A. Mailhe*, *Ann. chim.* [8], **16**, 78 (1909); *G. Vavon*, *C. r.* **155**, 288 (1912); *Ann. chim.* [9], **1**, 179 (1914); *M. Faillibin*, *C. r.* **177**, 1118 (1923); *Ann. chim.* [10], **4**, 172, 176, 178 (1925); *F. Knoop* und *H. Oesterlin*, *Z. physiol. Ch.* **148**, 309 (1925); *H. Adkins*, *R. Connor* und *H. Cramer*, *Am. Soc.* **52**, 5192 (1930); *M. Délépine* und *A. Horeau*, *C. r.* **201**, 1301 (1935); **202**, 995 (1936).

trennen. Der Neutralanteil (8—25 %) bestand aus Malonester, ferner aus einem Öl (Substanz „C“), dessen Analyse auf die Formel $C_{18}H_{30}O_{10}$ passte und das somit wahrscheinlich die gleiche Zusammensetzung wie die oben angeführte krystallisierte Substanz „A“ besass, und einer kleinen Menge eines hochsiedenden, dickflüssigen Öls, dessen Analysen etwas höhere C-Werte als die Substanzen „A“ und „C“ gaben. Der saure, ölige Anteil (25—60 %) bestand aus Butan-1,1,4-tricarbonsäure-1,1-diäthylester (VII), der durch Destillation im Hochvakuum rein erhalten¹⁾ und durch Verseifung zur bereits bekannten Butan-1,1,4-tricarbonsäure (VIII)²⁾, sowie durch deren Decarboxylierung zu Adipinsäure (IX) charakterisiert wurde.

Infolge der Uneinheitlichkeit des Hydrierungsproduktes und der schlechten Ausbeuten an Substanzen „A“ und „C“ wurde auf das Studium weiterer Reaktionen verzichtet.

Auf Grund der erhaltenen Reaktionsprodukte muss man annehmen, dass I unter den Bedingungen der Hydrierung teilweise über eine Enolform Ia zunächst in Malonester (VI) und 2-Butanolidenmalonester (V), der dann zu Butan-1,1,4-tricarbonsäure-1,1-diäthylester (VII) hydriert wird³⁾, zerfällt⁴⁾, teilweise aber zum Glykol II hydriert wird. Somit hätten wir es mit zwei konkurrierenden Reaktionen zu tun ($I \rightarrow V$; $I \rightarrow II$). Das Sinken der Ausbeute an „A“ bei der Hydrierung unter höherem Druck und höherer Temperatur, sowie bei grösseren Ansätzen steht hiermit in Einklang.

Über den Einfluss der verschiedenen Versuchsbedingungen seien abschliessend die folgenden Einzelheiten kurz erwähnt: Geschwindigkeit und Menge der H-Absorption waren sehr vom Lösungsmittel abhängig; Eisessig eignete sich am besten; Äthanol ziemlich schlecht und Dioxan gar nicht. Eigentümlicherweise verlief die Hydrierung in reinstem „homologenfreien“ Eisessig⁵⁾ wesentlich langsamer und schlechter⁶⁾ als in der gewöhnlichen, zweimal destillierten Handelsware. Setzte man dem reinsten Eisessig jedoch 10% „gewöhnlichen“ zu, so verlief die Reaktion wieder ebenso gut und rasch. 10% Wasserzusatz zum Eisessig verlangsamte, grössere Mengen PtO_2 (10% gegenüber 4%, bezogen auf hydrierbare Substanz) beschleunigten die H-Aufnahme, doch blieb die total aufgenommene Menge H_2 immer gleich gross. Grössere Substanzmengen wurden langsamer und schlechter hydriert als kleinere in gleicher Konzentration. Um grössere Ansätze in kurzer Zeit vollständig hydrieren zu können, wurde mit PtO_2 in Eisessig auch unter erhöhtem Druck gearbeitet; doch fiel dann „A“ in geringerer, dagegen VII in grösserer Menge an.

Herrn Prof. Dr. T. Reichstein sei für seine Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts und Herrn Dr. A. Maeder für wertvolle Anregungen bestens gedankt.

¹⁾ In der Literatur bisher nur als unreines „Öl“ erwähnt; s. Anmerkung ²⁾.

²⁾ P. Ruggli und A. Maeder, Helv. **26**, 1478, 1489 (1943); W. Wislicenus und A. Schwanhäusser, A. **297**, 111 (1897).

³⁾ Über die Hydrierung von V berichteten P. Ruggli und A. Maeder, Helv. **26**, 1478, 1489 (1943).

⁴⁾ Über die leichte Spaltbarkeit von I in diesem Sinne berichteten P. Ruggli und A. Maeder, Helv. **26**, 1484 (1943).

⁵⁾ „Pro analysi“ von Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin.

⁶⁾ Die Bezeichnungen „schlecht“ oder „gut“ beziehen sich auf die total absorbierte Menge H_2 .

Experimenteller Teil.

Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze $\pm 2^\circ$.

Hydrierung des Succinyl-dimalonesters (I) bei Raumtemperatur und geringem Überdruck.

1,00 g Succinyl-dimalonester (I)¹⁾ vom Smp. 65—66° (Lit. Smp. 67—68°)²⁾ wurde in 25 cm³ Eisessig (22,5 cm³ reinstem, homologenfreiem von *Schering-Kahlbaum A.-G.*, Berlin, und 2,5 cm³ gewöhnlichem, 2mal destilliertem) gelöst und nach Zusatz von 50 mg PtO₂³⁾ unter geringem Überdruck bei 18° hydriert. Die Wasserstoffabsorption betrug anfänglich 2—3 cm³ pro Minute und nahm dann rasch ab. Nach 3 Stunden und Aufnahme von 98 cm³ H₂ (= 3,6 Atome unter Normalbedingungen)⁴⁾ filtrierte man vom Katalysator ab und verdampfte den Eisessig im Vakuum bei maximal 40° Badtemperatur so weit als möglich. Das verbleibende, schwach gelb gefärbte Öl (2,66 g) wurde zur Trennung in 20 cm³ Äther aufgenommen und 4mal mit je 7 cm³ 2-n. Sodalösung, dann 3mal mit je 3 cm³ Wasser (3 Scheidetrichter) ausgeschüttelt. Aus der abgetrennten ätherischen Lösung kristallisierte Substanz „A“ (vermutlich II) nach Zusatz von Petroläther, aus der Mutterlauge bei 0° noch eine weitere Menge. (Bisweilen erfolgte die Krystallisation noch während des Ausschüttelns mit Wasser.) Die mit wenig Äther-Petroläther 1:1 gewaschenen Krystalle wogen im besten Falle 0,27 g⁵⁾. Zur Analyse wurde 3mal aus Chloroform-Petroläther 1:1 umkrystallisiert und 72 Stunden bei 20° im Vakuum über CaCl₂ sowie 8 Stunden bei 40° und 0,05 mm über P₂O₅ getrocknet; farblose, filzige Prismen vom Smp. 92—93°.

4,268; 4,231; 3,873; 4,500; 4,122 mg Subst. gaben
8,320; 8,282; 7,553; 8,770; 8,040 mg CO₂ und
2,877; 2,847; 2,690; 3,090; 2,710 mg H₂O

C₁₈H₃₀O₁₀ (406,423) (II)

Ber. C 53,19

H 7,44%

Gef. „ 53,20; 53,42; 53,22; 53,18; 53,23 „ 7,54; 7,53; 7,77; 7,68; 7,36%

Die Substanz ist leicht löslich in Aceton oder Chloroform, ziemlich leicht in Methanol, Äthanol oder Benzol, mässig in Äther, schwer in Petroläther und unlöslich in Wasser. Sie gibt im Gegensatz zum Ausgangsmaterial (I) kein Kupfersalz, mit FeCl₃ keine Färbung mehr und löst sich weder in gesättigter Sodalösung noch in Alkalilaugen. Mit p-Nitrobenzoylchlorid, 3,5-Dinitrobenzoylchlorid, Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid konnten nach den üblichen Verfahren nur gelbliche, mehr oder weniger dickflüssige Öle erhalten werden, deren Reinigung nicht gelang.

Das Filtrat der oben abgetrennten Substanz „A“ hinterliess nach Abdestillieren der Lösungsmittel 0,24 g schwach gelbliches Öl.

1,60 g dieses Öls wurden im Vakuum fraktioniert (s. nachfolgende Tabelle).

Der dunkle, äusserst dickflüssige Rückstand wurde verworfen.

Die 3. Fraktion (Substanz „C“) wurde zur Analyse erneut bei 100—103° und 0,1 mm destilliert.

4,734 mg Subst. gaben 9,196 mg CO₂ und 3,156 mg H₂O

C₁₈H₃₀O₁₀ (406,423) Ber. C 53,19 H 7,44% Gef. C 53,01 H 7,46%

¹⁾ Der Succinyl-dimalonester wird am besten auf Ton über CaCl₂ aufbewahrt.

²⁾ *P. Ruggli* und *A. Maeder*, *Helv.* **26**, 1496 (1943).

³⁾ Hergestellt nach *R. Adams* und *R. L. Shriner*, *Am. Soc.* **45**, 2171 (1923).

⁴⁾ 0,50 g I nahmen unter den gleichen Bedingungen innert 3 Stunden 4,5 Atome H auf; doch war die proz. Ausbeute an krystallisierter Substanz nicht grösser.

⁵⁾ Die Ausbeuten an den einzelnen Anteilen sind sehr verschieden; auch unter gleichen Versuchsbedingungen sind Schwankungen festzustellen. Oben ist die grösste je erhaltene Ausbeute an „A“ angegeben. Die Angaben über die andern Anteile beziehen sich auf denselben Versuch. Bei grösseren Ansätzen fällt „A“ in geringerer, der saure ölige Anteil in grösserer Menge an.

Fraktion	Substanz	Druck	Siedetemp.	Badtemp.	Menge
1	Malonester	14 mm	—	bis 100°	0,60 g
2	Gemisch von Malonester + Subst. „C“	0,2 mm	67—90°	bis 110°	0,23 g
3	Farbloses, dünnflüssiges Öl („C“)	0,2 mm	91—104°	bis 140°	0,41 g
4 ¹⁾	Gelbliches, dickflüssiges Öl	0,03mm	—	170—180°	0,01 g

Im Gegensatz zum Ausgangsmaterial (I) gibt das Öl kein Kupfersalz, mit FeCl_3 keine Färbung mehr und löst sich weder in gesättigter Sodalösung noch in Alkalilaugen.

Die 4. Fraktion wurde zur Analyse noch 2mal im Molekularkolben destilliert und 10 Stunden bei 20° und 0,03 mm getrocknet.

3,663; 3,891 mg Subst. gaben 7,30; 7,86 mg CO_2 und 2,42; 2,55 mg H_2O

Gef. C 54,38; 55,13 H 7,39; 7,33%

Die vereinigten Sodauszüge wurden mit 10-proz. H_2SO_4 bis zur sauren Reaktion auf Kongo versetzt und das hierdurch ausgeschiedene Öl in 3mal 20 cm^3 Äther aufgenommen. Die Ätherauszüge wurden zweimal mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft; es hinterblieb ein schwach gelbliches Öl (0,26 g), das noch Spuren von Essigsäure enthielt.

Aus 1,40 g dieses Öls erhielten wir bei der Destillation im Kragenkölbchen bei 119,5—120° und 0,03 mm (Badtemperatur 150—155°) 1,20 g Butan-1, 1, 4-tricarbonsäure-1, 1-diäthylester (VII) als farb- und geruchloses, ziemlich dickflüssiges Öl. Zur Analyse wurde 3mal destilliert.

4,635; 4,779; 4,381 mg Subst. gaben 9,190; 9,434; 8,628 mg CO_2 und 2,996; 3,068; 2,970 mg H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (246,256) Ber. 53,65 H 7,37%

Gef. 54,11; 53,87; 53,74 „ 7,23; 7,18; 7,59%

Die Estersäure löst sich gut in Äthanol, Äther oder Aceton, kaum in Wasser und nur langsam unter schwacher CO_2 -Entwicklung in gesättigter Sodalösung.

Verseifung: 0,80 g der Estersäure VII wurden mit 7 cm^3 methanolischer KOH (30-proz.) 5 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das auskristallisierende Kaliumsalz der Butan-1,1,4-tricarbonsäure (VIII) wurde nach Erkalten abgenutscht, zweimal mit je 3 cm^3 absolutem Methanol, so wie einmal mit 3 cm^3 absolutem Äther gewaschen und 48 Stunden bei 20° im Vakuum über P_2O_5 getrocknet; 0,67 g. Das Salz ist sehr hygroskopisch und praktisch unlöslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Das Filtrat wurde mit 6 cm^3 Wasser versetzt, vom Methanol im Vakuum befreit, mit 20-proz. H_2SO_4 angesäuert und 10mal mit je 10 cm^3 Äther ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen hinterliess der Extrakt 0,12 g Butan-1,1,4-tricarbonsäure (VIII).

0,27 g des Kaliumsalzes wurden mit 1,05 cm^3 2-n. HCl versetzt, bei 20° im Vakuum über KOH eingedampft und der Rückstand zweimal mit je 5 cm^3 absolutem Aceton extrahiert. Der Extrakt, im Vakuum eingedampft, hinterliess 135 mg Butan-1,1,4-tricarbonsäure (VIII).

Zur Analyse wurde 3mal aus Essigester-Petroläther 4:3 (50°) durch Köhlen auf 0° umgelöst und 24 Stunden bei 20° und 0,01 mm über P_2O_5 getrocknet; die farblosen Krystalle schmolzen unter gleichzeitig beginnender Decarboxylierung bei 145°²⁾.

¹⁾ Fraktion 4 wurde durch Kurzwegdestillation im Molekularkolben gewonnen.

²⁾ Lit. Smp. 139°; *W. Wislicenus* und *A. Schwanhäusser*, *A.* **297**, 111 (1897); *W. Dieckmann*, *A.* **317**, 62 (1901); *P. Ruggli* und *A. Maeder*, *Helv.* **26**, 1489 (1943).

4,802 mg Subst. gaben 7,816 mg CO₂ und 2,254 mg H₂O
 C₇H₁₀O₆ (190,151) Ber. C 44,19 H 5,30% Gef. C 44,42 H 5,25%

Das hellblaue Kupfersalz ist in Wasser und in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Die durch Decarboxylierung von VIII erhaltene Säure²⁾ wurde zur Analyse bei 100° und 0,05 mm sublimiert, zweimal aus Essigester-Petroläther 3:1 umkrystallisiert und erneut zweimal sublimiert; Smp. 152°; die Mischprobe mit Adipinsäure (151—152°) schmolz ebenso.

3,450 mg Subst. gaben 6,208 mg CO₂ und 2,132 mg H₂O
 C₆H₁₀O₄ (146,141) Ber. C 49,31 H 6,90% Gef. C 49,10 H 6,92%

Hydrierung des Succinyl-dimalonesters bei Raumtemperatur unter erhöhtem Druck.

4 g Succinyl-dimalonester (I) vom Smp. 64—66° in 100 cm³ Eisessig mit 200 mg PtO₂ während 5 Stunden bei 17—18° unter 80 Atm. hydriert, gaben nach Abfiltrieren des Katalysators und weitgehender Entfernung des Eisessigs im Vakuum bei maximal 48° Badtemperatur 5,5 g öligen Rückstand, der in der oben beschriebenen Weise 0,80 g Substanz „A“, 0,67 g ölige Neutralanteile und 1,39 g ölige saure Anteile lieferte.

Die Mikroanalysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium ausgeführt.

Zusammenfassung.

Die katalytische Hydrierung des Succinyl-dimalonesters wird beschrieben; sie verläuft nicht einheitlich und erweist sich nicht als geeigneter Weg, um zur Tetrahydrofuran-2,5-diessigsäure zu gelangen.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

194. Calcul des énergies de liaisons

par C. Portner.

(3 V 49).

L'énergie de liaison, comme l'ont montré entre autres *Clark*²⁾, *Sutherland*³⁾ et *Skinner*⁴⁾, est fonction de la distance interatomique.

La formule de *Clark*, où l'énergie de liaison est inversement proportionnelle au cube de la distance interatomique, dérive de l'expression de *Morse*. Cette formule a été vérifiée pour les liaisons de quelques hydrures. Les différentes liaisons ont été rassemblées en 3 groupes, chaque groupe étant formé des hydrures des éléments d'une même période du tableau de *Mendéléïeff*.

¹⁾ *P. Ruggli* und *A. Maeder*, *Helv.* **26**, 1490 (1943).

²⁾ *Clark*, *Phil. Mag.* **19**, [1] 476 (1935).

³⁾ *Sutherland*, *J. chem. Phys.* **8**, 161 (1940).

⁴⁾ *Skinner*, *Trans. Faraday Soc.* **41**, 645 (1945).