

- [10] J. v. EUW & T. REICHSTEIN, *Helv.* **35**, 1560 (1952).
 [11] L. F. FIESER, T. GOLAB, HERB. JÄGER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **43**, 102 (1960).
 [12] G. VOLPP & CH. TAMM, *Helv.* **42**, 1408 (1959); G. VOLPP, G. BAUMGARTNER & CH. TAMM, *Helv.* **42**, 1418 (1959), frühere Lit. daselbst.
 [13] A. KATZ, *Helv.* **37**, 993 (1948).
 [14] K. D. ROBERTS, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, *Helv.* (in Vorbereitung).
 [15] LYU YUN-LUN & P. M. LOSCHKAREW, *Med. prom. SSSR* **1962**, Nr. 4, 11; **1963**, Nr. 7, 18.
 [16] I. F. MAKAREWITSCH & I. G. ZOZ, *Med. prom. SSSR* **1964**, Nr. 5, 19.
 [17] P. BELLET, *Ann. pharmac. franç.* **8**, 471 (1950); M. PESEZ, *ibid.* **10**, 104 (1952).
 [18] P. R. O. BALLY, K. MOHR & T. REICHSTEIN, *Helv.* **34**, 1740 (1951); F. FEIGL, «Spot Tests in Organic Analysis», Elsevier Publ. Co., Amsterdam 1960, p. 426.
 [19] S. RANGASWAMI & T. REICHSTEIN, *Helv.* **32**, 939 (1949), frühere Lit. daselbst.
 [20] A. HUNGER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **35**, 1073 (1952).
 [21] A. STOLL, A. PEREIRA & J. RENZ, *Helv.* **32**, 293 (1949).
 [22] W.A. JACOBS & M. HEIDELBERGER, *J. biol. Chemistry* **81**, 765 (1929).
 [23] J. v. EUW, F. REBER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **34**, 413 (1951); F. REBER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **34**, 1477 (1951).
 [24] J. v. EUW & T. REICHSTEIN, *Helv.* **37**, 883 (1948).
 [25] K. K. CHEN & F. G. HENDERSON, *Arch. int. Pharmacodyn.* **140**, 8 (1962), frühere Lit. daselbst.
 [26] CH. TAMM & J. P. ROSSELET, *Helv.* **36**, 1309 (1953).
 [27] K. K. CHEN, F. G. HENDERSON & R. C. ANDERSON, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **103**, 420 (1951).
 [28] W.W. ZORBACH, S. SAEKI & W. BÜHLER, *J. med. Chemistry* **6**, 298 (1963).
 [29] K. K. CHEN, *Ann. Rev. Physiol.* **7**, 677 (1945).
 [30] K. K. CHEN & F. G. HENDERSON, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **171**, 365 (1954).
 [31] J. A. MOORE, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **37**, 755 (1954).
 [32] M. FRÈREJACQUE, *C. r. hebdom. Séances Acad. Sci.* **242**, 2395 (1956).
 [33] K. K. CHEN, R. C. ANDERSON & F. G. HENDERSON, *Fed. Proc.* **8**, 280 (1949).
 [34] T. REICHSTEIN & C. W. SHOPPEE, *Discuss. Farad. Soc.* **7**, 305 (1949).
 [35] H. HUBER, F. BLINDENBACHER, K. MOHR, P. SPEISER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **34**, 46 (1951).

37. Über Reaktionen der Butan-1,2,3,4-Tetracarbonsäure

von H. Hopff und R. v. Rütte

(8. X. 65)

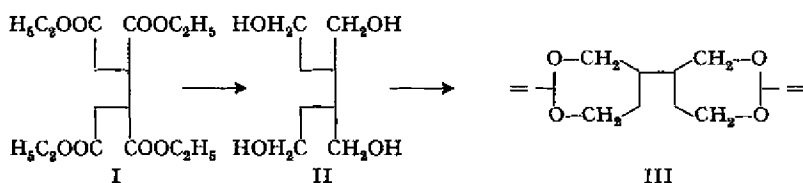
Durch die DIELS-ALDER'sche Synthese [1] ist die *cis*- Δ^4 -Tetrahydrophthalsäure ein leicht zugängliches Zwischenprodukt geworden, das sich mit 50-proz. Salpetersäure in guter Ausbeute zur niedrigschmelzenden Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäure oxydieren lässt [2]. Mit dieser Säure haben wir folgende Reaktionen durchgeführt.

A. *Synthese des 2,2'-Divinyl-5,5'-bis-1,3-dioxacycloheptanyls (III)*. Der Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäure-tetraäthylester (I) wurde von BAILEY & NIELSEN [3] mit Lithiumaluminiumhydrid zu 1,2,3,4-Tetramethylolbutan (II) reduziert. Seine Darstellung gelang aber nur über das Tetraacetat, welches bei der Hydrierung des Esters in Gegenwart von Essigsäureanhydrid entsteht. Das Acetat wurde anschliessend zu II verseift. Die direkte Isolierung des Tetraalkohols II nach der Reduktion gelingt nach unseren Versuchen durch Zerstörung des Metallkomplexes in neutralem Medium;

das Reaktionsprodukt muss jedoch aus den ausgefallenen Metallhydroxiden mit einem Lösungsmittel extrahiert werden.

Die katalytische Reduktion von I mit Kupferchromoxid bei 250° und 300 Atü hat gegenüber der Reduktionsmethode mit Lithiumaluminiumhydrid den Nachteil, dass sie nicht ausschliesslich das Tetrol liefert; die Hydrierung geht leicht weiter bis zum entsprechenden Kohlenwasserstoff. Bei der Bestimmung der optimalen Reaktionszeit für die Umsetzung von I zu II wurde beobachtet, dass sich bereits nach 1½ Stunden 3,4-Dimethylhexan nebst anderen nicht näher untersuchten Zwischenprodukten bildet. Die Verwendung von Äthanol als Lösungsmittel hatte auf die Ausbeute des Tetrols II keinen feststellbaren Einfluss.

II wurde mit Acrolein unter Wasserabspaltung mit Hilfe eines sauren Katalysators zum 2,2'-Divinyl-5,5'-bis-1,3-dioxacycloheptanyl (III) acetalisiert. Diese Reaktion kann grundsätzlich zu drei verschiedenen bicyclischen Verbindungen führen: einem 7-7-Ring- (III), einem 7-9-Ring- und einem 8-8-Ring-Acetal. Wie RUZICKA [4] zeigen konnte, nimmt allgemein die Ringbildungstendenz vom 7- zum 8-Ring stark ab und ist beim 9-Ring am schwächsten. Diese Aussage gilt auch, wie DE MORSIER [5]



feststellte, für die cyclischen Acroleinacetale. Zudem sind die 8- und 9-Ring-Acetale instabil und polymerisieren sich schon unter Luftinfluss bei Zimmertemperatur.

Wie aus dem IR.-Absorptionsspektrum ersichtlich ist (Fig. 1), ergibt die Acetalisierung von II mit Acrolein nur das bicyclische Monomere III. Vier Banden des hergestellten Diacetals befinden sich – wie bei allen cyclischen Acroleinacetalen [6] – im Bereich von 1200–1040 cm^{-1} (1195, 1175, 1150, 1100 cm^{-1}). Die fünfte Bande bei 1050 cm^{-1} ist charakteristisch für den 7-Ring. Das IR.-Absorptionsspektrum von III zeigt auch im Bereich von 1500–1200 cm^{-1} die gleichen Banden wie das Spektrum des entsprechenden monocyclischen 2-Vinyl-1,3-dioxacycloheptans [5].

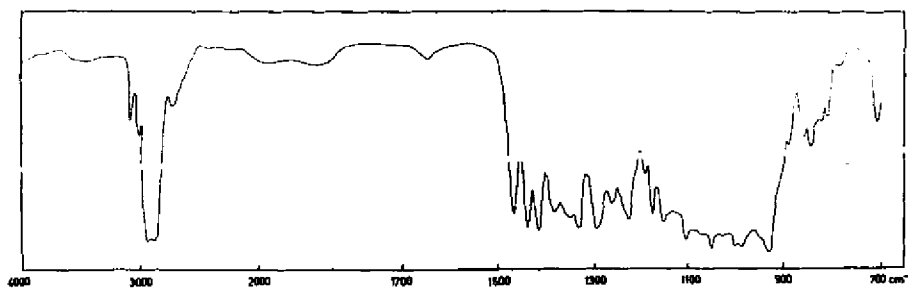
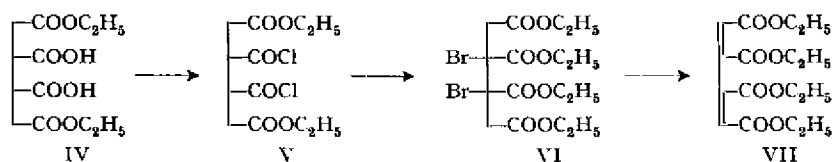


Fig. 1. IR.-Absorptionsspektrum des 2,2'-Divinyl-5,5'-bis-1,3-dioxacycloheptanys (III)

Bei der kationisch katalysierten Polymerisation von III bei 50° erhält man farblose, vernetzte Produkte.

B. *Synthese des 1,3-Butadien-1,2,3,4-tetracarbonsäure-tetraäthylesters (VII)*. Die beiden Carboxylgruppen in 1- und 4-Stellung der Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäure



lassen sich nach AUWERS & JACOB [7] mit Äthanol partiell zu Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäure-1,4-diäthylester (IV) verestern. Dieser Diester wurde mit Thionylchlorid unter Luftabschluss in den entsprechenden Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäure-2,3-dichlorid-1,4-diäthylester (V) übergeführt. V stellt eine hellgelbe viskose Flüssigkeit dar, die sich beim Destillieren zersetzt und deshalb nicht weiter gereinigt wurde.

Die Bromierung von V in Tetrachlorkohlenstoff wurde sowohl bei Zimmertemperatur als bei Siedehitze ohne und mit Belichtung durchgeführt. Letztere Methode lieferte eine bessere Ausbeute. Bei der Destillation des 2,3-Dibrom-butan-1,2,3,4-tetracarbonsäure-tetraäthylesters (VI) im Hochvakuum beobachtete man Bromwasserstoffabspaltung und gleichzeitig Bildung von Polymerisationsprodukten. VI wurde deshalb von den Nebenprodukten mittels einer Aloxsäule chromatographisch getrennt. Dabei wurden die beiden möglichen Isomeren von VI, die *meso*- und die Racemat-Form, in kleiner Ausbeute erhalten. Das IR.-Absorptionsspektrum (Fig. 2) von VI weist gegenüber demjenigen von I zwei Esterbanden auf, die ursprüngliche (in 1- und 4-Stellung) bei 1735 cm^{-1} und die infolge der Halogenierung in α -Stellung zur Carboxylgruppe hypsochrom verschobene Bande (1750 cm^{-1}) der Estergruppen in 2- und 3-Stellung. Das Absorptionsmaximum bei 1340 cm^{-1} , verursacht durch die beiden CH-Gruppen, ist nicht mehr vorhanden.

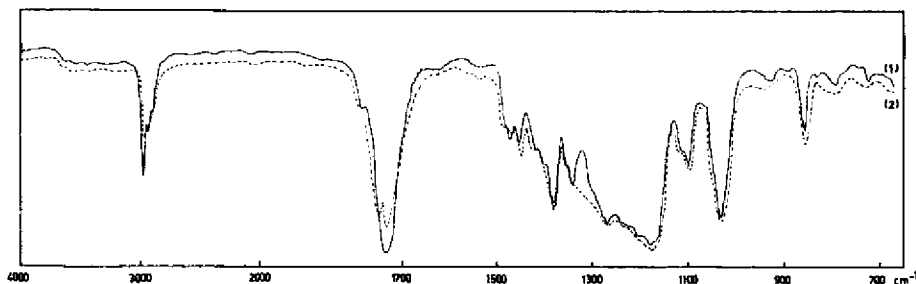
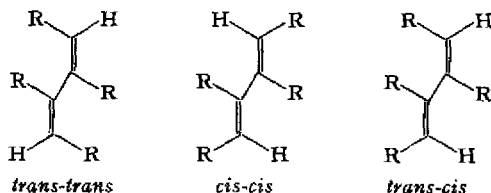


Fig. 2. Vergleich der IR.-Absorptionsspektren von Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäure-tetraäthylester (1) und 2,3-Dibrom-butan-1,2,3,4-tetracarbonsäure-tetraäthylester (2)

Die Dehydrohalogenierung und gleichzeitige Verseifung von VI in methanolischer Natronlauge lieferte ausschliesslich Polymerisationsprodukte. Aus diesem Grunde wurde versucht, statt der Säure den Ester durch Bromwasserstoffabspaltung mit wasserfreiem Natriumäthylat darzustellen. Nebst anderen Fraktionen erhielt man den 1,3-Butadien-1,2,3,4-tetracarbonsäure-tetraäthylester (VII) als gelbe, sehr leicht polymerisierbare Flüssigkeit. Diese wurde vor und nach der Destillation am Hochvakuum mit Hydrochinon stabilisiert.

VII kommt in drei verschiedenen stereoisomeren Formen vor:



Aus dem Kernresonanzspektrum (Fig. 3) ist ersichtlich, dass in unserem Fall mindestens 2 Formen vorliegen. Vergleicht man die Signale der beiden an den Doppelbindungen gebundenen Protonen mit den entsprechenden Protonensignalen des Fumarsäure-äthylesters (6,83 ppm (δ)) und des Maleinsäure-äthylesters (6,28 ppm (δ)), so lassen sich die erwarteten Formen den erhaltenen Protonenbanden zuordnen. Dementsprechend würde das grössere Signal bei 6,19 ppm(δ) den beiden Protonen an den Doppelbindungen der *cis-cis*-Form und das Signal bei 6,75 ppm(δ) den beiden Protonen der *trans-trans*-Form entsprechen. Dagegen weist die *trans-cis*-Verbindung zwei ungleichwertige Protonen auf. Eines dieser beiden Protonen ist seiner Lage nach den Protonen der *cis-cis*-Form ähnlich, und sein Signal wird deshalb im Spektrum entweder in unmittelbarer Nähe des Signals der *cis-cis*-Form erscheinen oder mit ihm zusammenfallen. Entsprechend ist das Signal des zweiten Protons der *trans-cis*-Verbindung im Bereich des anderen Signals zu erwarten. Es können demnach zwei Aussagen gemacht werden: 1) Es kommen zumindest zwei stereoisomere Formen vor. 2) Aus dem grösseren Signal bei 6,19 ppm(δ) ist zu folgern, dass die Protonenresonanz der *cis-cis*-Verbindung bei diesem δ -Wert erfolgt.

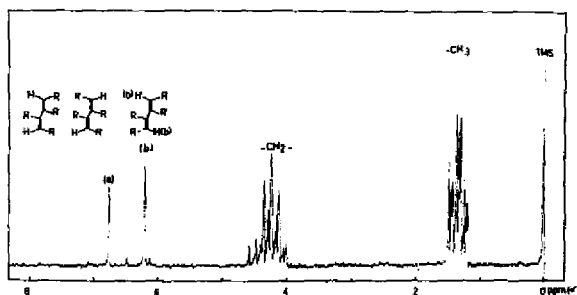


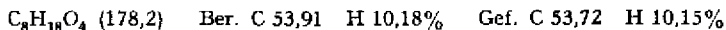
Fig. 3. Kernresonanzspektrum des 1,3-Butadien-1,2,3,4-tetracarbonsäure-tetraäthylesters (VII) (in Tetrachlorkohlenstoff)

Experimenteller Teil

Der Smp. wurde in offenen Glaskapillaren in einem Kupferblock CULATTI bestimmt und ist unkorrigiert. Die IR.-Absorptionsspektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-Spektrographen, Modell 21, und das Kernresonanzspektrum mit einem Spektrographen der VARIAN Associates, Modell A-60, aufgenommen.

2,2'-Divinyl-5,5'-bis-1,3-dioxacycloheptanyl (III). -1,2,3,4-Tetramethylolbutan (II). a) Reduktion von I mit Lithiumaluminiumhydrid. Zu einer Suspension von 35 g Lithiumaluminiumhydrid in 200 ml über Natrium destilliertem Tetrahydrofuran wurde unter gutem Rühren eine Lösung von 120 g (0,346 Mol) Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäure-tetraäthylester (I) in 500 ml Tetrahydro-

furan so rasch zugetropft, dass das Lösungsmittel ständig unter Rückfluss kochte. Man erhitzte die Lösung noch 5 Std. auf dem siedenden Wasserbad. Der abgekühlte Kolbeninhalt wurde bei 0° tropfenweise mit 200 ml Eiswasser versetzt, die ausgefallenen Metallhydroxide abfiltriert und mit 400 ml dest. Tetrahydrofuran extrahiert. Das Filtrat und die Extrakte wurden vereinigt und das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgedampft. Das braune zähflüssige Öl wurde aus Tetrahydrofuran umkristallisiert. Man erhielt farblose Kristallbüschel vom Smp. 91–92°. 50,4 g (82%).



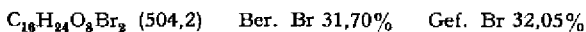
IR.-Absorptionsspektrum (Nujol): 3200, 2900, 1492, 1463, 1380, 1207, 1182, 1071, 1047, 1019, 990, 958 cm^{-1} .

b) Reduktion von I mit Kupferchromoxid. Die optimale Reaktionszeit der katalytischen Reduktion von I zu II wurde in 11 Versuchen ermittelt. In einem Rührautoklaven wurden 20 g (0,0576 Mol.) dest. Butan-1, 2, 3, 4-tetracarbonsäure-tetraäthylester (I) mit 1,5 g Kupferchromoxid-Bariumnitrat-Katalysator bei 300 Atm. Wasserstoff und 250° reduziert. Nach 1 $\frac{1}{2}$ Std. wurde mit 100 ml abs. Äthanol ausgespült, der Katalysator abfiltriert und mit 50 ml Äthanol ausgewaschen. Nach Abdampfen des Alkohols wurde der Kohlenwasserstoff im Wasserstrahlvakuum bei 80–90° abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde mit 100 ml getrocknetem Äther ausgefällt, der Niederschlag filtriert, mit Benzol und Äther gewaschen und nach dem Trocknen durch Extraktion mit Tetrahydrofuran vorgereinigt. Die Trennung von II von den nicht näher untersuchten Nebenprodukten erfolgte chromatographisch an einer Alox-Säule (neutral, Akt. I). 3,1 g (30,5%).

2, 2'-Divinyl-5, 5'-bis-1, 3-dioxacycloheptanyl (III). In einem Kolben mit aufgesetztem Wasserabscheider wurden 35,6 g (0,2 Mol) 1, 2, 3, 4-Tetramethylolbutan (II) mit 1,2 Liter über Sikkon dest. Benzol versetzt und 1 g wasserfreie Oxalsäure zugegeben. Die rohe ölige Masse von II wurde unter starkem Rühren tropfenweise mit 22,4 g (0,4 Mol) unter Stickstoff destilliertem und mit Hydrochinon stabilisiertem Acrolein versetzt. Nach 3 Std. war die Wasserabscheidung beendet (3,7 ml Wasser, entspr. einem Umsatz von 51%). Das Reaktionsgemisch wurde auf 25° abgekühlt und mit gasförmigem Ammoniak neutralisiert. Die benzolische Lösung wurde filtriert und der Niederschlag zweimal mit je 100 ml dest. Benzol extrahiert. Nach Abdampfen des Benzols im Vakuum wurde die zurückgebliebene leicht gefärbte Lösung über Lithiumaluminiumhydrid getrocknet und dreimal in Stickstoffatmosphäre vakuumdestilliert. Sdp. 112°/10 $^{-2}$ Torr. 10,2 g (22%). $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (254,3) Ber. C 66,11 H 8,72% Gef. C 65,86 H 8,90%

1, 3-Butadien-1, 2, 3, 4-tetracarbonsäure-tetraäthylester (VII). – Butan-1, 2, 3, 4-tetracarbonsäure-2, 3-dichlorid-1, 4-diäthylester (V). 40 g (0,136 Mol) Butan-1, 2, 3, 4-tetracarbonsäure-1, 4-diäthylester (IV) wurden mit 39,4 ml (0,54 Mol) Thionylchlorid unter Rückfluss 4 Std. gekocht und dann das überschüssige Thionylchlorid bei 40° im Wasserstrahlvakuum abdestilliert: 45 g Dichlorid-diäthylester.

2, 3-Dibrombutan-1, 2, 3, 4-tetracarbonsäure-tetraäthylester (VI). Eine Lösung von 45 g (0,138 Mol) des erhaltenen Säuredichlorids V wurde in 450 ml Tetrachlorkohlenstoff bei Siedetemperatur unter Rühren in 6 Std. mit 59,4 g (0,33 Mol.) Brom versetzt. Die hellbraune Lösung wurde unter Stickstoff weitere 8 Std. bei Zimmertemperatur geführt. Man versetzte das bromierte Säuredichlorid mit überschüssigem abs. Äthanol, rührte noch 8 Std. bei 40° und goss dann in 800 ml Wasser. Die untere ölige Schicht wurde abgetrennt und mit dem Ätherextrakt der mit Kaliumhydrogencarbonat neutralisierten wässrigen Schicht vereinigt. Nach dem Waschen mit je 400 ml einer 2-proz. Natriumhydrogensulfid- und einer 2-proz. Sodalösung wurde einige Male mit Wasser ausgeschnitten, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft. Das erhaltene zähflüssige Öl (90,4 g) war nicht unzersetzt im Hochvakuum destillierbar. Durch Chromatographie an einer Alox-Säule (neutral, Akt. I) konnte der Dibrom-tetraester von den entstandenen Nebenprodukten getrennt werden. Als Eluiermittel diente Petroläther/Tetrachlorkohlenstoff. Die beiden möglichen Isomeren, *meso*- und *rac*-Form, wurden im Verhältnis 35:65 erhalten. 5,25 g (7,54%).



1, 3-Butadien-1, 2, 3, 4-tetracarbonsäure-tetraäthylester (VII). 5,04 g (0,01 Mol) 2, 3-Dibrombutan-1, 2, 3, 4-tetracarbonsäure-tetraäthylester (VI) wurden bei 0° in 1 Std. mit einer Lösung von 0,48 g Natrium in 25 ml abs. Äthanol unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff versetzt. Man rührte noch 1 Std. und leitete dann 3–5 Minuten Kohlendioxid durch die Lösung. Das Reaktionsprodukt wurde in 50 ml Äther aufgenommen, der Salzzrückstand filtriert und mit 20–30 ml Äther

waschen. Die mit Hydrochinon stabilisierte Lösung wurde im Vakuum abgedampft, das zurückbleibende Öl in 50 ml Äther gelöst und dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Die Ätherschicht wurde mit Hydrochinon versetzt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Man erhielt 1 g dickflüssiges Öl, das unter Stickstoff hochvakuumdestilliert wurde. Sdp. $164^{\circ}/10^{-3}$ Torr. 30 mg (12,5%) gelbliches Öl.

$C_{18}H_{32}O_8$ (342,3) Ber. C 56,13 Gef. C 56,12 H 6,48 H 6,47 O 37,39% O 37,83%

ZUSAMMENFASSUNG

1) Butan-1, 2, 3, 4-tetracarbonsäure-tetraäthylester (I) wurde sowohl mit Lithiumaluminiumhydrid als auch mit Kupferchromoxid zu 1, 2, 3, 4-Tetramethylbutan (II) reduziert. Dieses wurde mit Acrolein zum 2, 2'-Divinyl-5, 5'-bis-1, 3-dioxacycloheptan (III) acetalisiert.

2) Aus Butan-1, 2, 3, 4-tetracarbonsäure-1, 4-diäthylester (IV) wurde mit Thionylchlorid der Butan-1, 2, 3, 4-tetracarbonsäure-2, 3-dichlorid-1, 4-diäthylester (V) hergestellt und über das Dibromid durch Dehydrohalogenierung der 1, 3-Butadien-, 2, 3, 4-tetracarbonsäure-tetraäthylester (VII) erhalten.

Eidg. Technische Hochschule, Zürich
Technisch-chemisches Laboratorium

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] O. DIELS & K. ALDER, Liebigs Ann. Chem. 460, 98 (1928).
- [2] H. HOPFF & W. RAPP, USP 2203628 (1939); Chem. Zbl. [11], 3704 (1940).
- [3] W. J. BAILEY & N. A. NIELSEN, J. org. Chemistry 27, 3088 (1962).
- [4] L. RUZICKA, Chemistry & Ind. 54, 2 (1935).
- [5] A. DE MORSIER, Diss. ETH Zürich, Nr. 3513 (1964).
- [6] K. TSCHALMER & R. LEUTNER, Mh. Chem. 83, 1502 (1952).
- [7] K. AUWERS & A. JACOB, Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 1114 (1894).

38. Über die Hydroxidcarbonate des Zinks

von W. Feitknecht und H. R. Oswald

(8. X. 65)

1. Einleitung. – Eine Reihe namhafter Chemiker der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts, wie WACKENRODER, BERZELIUS & ROSE, haben die basischen Zinkcarbonate untersucht und unter verhältnismässig wenig voneinander abweichenden Versuchsbedingungen stark wechselnde Zusammensetzungen erhalten. ROSE [1] gibt 0 halbwegs scharf voneinander geschiedene Basizitätsgrade an. Demgegenüber kommen KRAUT [2] auf Grund analytischer und MIKUSCH [3] auf Grund physikalisch-chemischer Untersuchungen zum Schluss, dass nur dem Salz $5 ZnO, 2 CO_2, 4 H_2O$ hemische Individualität zukommt, die übrigen in der Literatur beschriebenen basischen Zinkcarbonate aber als feste Lösungen von Zinkhydroxid mit neutralem Zinkcarbonat zu betrachten seien. Für das Mineral Hydrozinkit wurden wechselnde Zusammensetzungen gefunden [4].