

Über eine neue Reaktion zur Darstellung substituierter Malonsäuren^{1) 2)}

Von G. KÜHNHANS und J. TEUBEL

Inhaltsübersicht

Es wurde eine präparativ einfache Reaktion aufgefunden, die es gestattet, aliphatische und naphthenische Karbonsäurechloride mit Oxalylchlorid zu substituierten Malonsäuredichloriden umzusetzen. Die Reaktion ist allgemein anwendbar bei gesättigten Karbonsäuren, die in α -Stellung zur Karboxylgruppe ein H-Atom tragen und gelingt durch Erhitzen der Reaktionspartner mit oder ohne Druck und ohne Anwendung von Katalysatoren. Die auf diesem Wege leicht zugänglichen substituierten Malonsäuredichloride wurden mit Harnstoffderivaten zu Barbituraten und mit bifunktionellen Aminen und Alkoholen bzw. Phenolen zu Polyamiden und Polyestern umgesetzt.

Bei der Bearbeitung der von KHARASCH und Mitarbeitern aufgefundenen photochemischen Reaktion zwischen aliphatischen und naphthenischen Kohlenwasserstoffen mit Oxalylchlorid zu Karbonsäurechloriden^{3) 4) 5) 6)} wurde festgestellt, daß flüssige Kohlenwasserstoffe mittlerer Kettenlänge, wie n-Heptan und Zylohexan dieser Umsetzung am besten zugänglich sind.

Höhere Homologe, wie Dekahydronaphthalin oder n-Oktadekan, geben nur geringe Ausbeuten.

Eine eingehende Untersuchung zeigte, daß die von KHARASCH beschriebene Umsetzung von Nebenreaktionen begleitet ist.

Als Nebenprodukte fanden sich geringe Mengen chlorierte Karbonsäurechloride, Chlorkohlenwasserstoffe, Dikarbonsäuredichloride und nach der Verseifung der am höchsten siedenden Anteile Alkohole und dunkle Kondensationsprodukte.

¹⁾ Siehe J. TEUBEL, Dissertation Halle 1952.

²⁾ Siehe F. RUNGE, Z. Elektrochem. **56**, 779–781 (1952). Erste Teilergebnisse vorgebracht auf der 51. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft.

³⁾ J. Amer. chem. Soc. **62**, 454 (1940).

⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **64**, 329 (1942).

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **64**, 333 (1942).

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. **64**, 1621 (1942).

Das Vorhandensein von Dikarbonsäuren bei dieser Umsetzung schien einer näheren Betrachtung wert.

Ein Überschuß an Oxalylchlorid erhöhte die Ausbeuten an Monokarbonsäurechlorid, führte aber nicht zu einer vermehrten Bildung von Dikarbonsäuredichlorid.

Es wurden daher an Stelle der Kohlenwasserstoffe Karbonsäurechloride mit Oxalylchlorid unter photochemischen Bedingungen zur Reaktion gebracht. Hierbei entstanden Dikarbonsäuredichloride in höheren Ausbeuten.

Cyclohexankarbonsäurechlorid ergab ein Dichlorid in 55proz. Ausbeute. Die Reaktionsmischung hatte sich kurz nach Beginn des Versuches schwarz gefärbt, der Einfluß des UV-Lichtes erschien daher fraglich.

Umsetzung ohne Bestrahlung unter sonst gleichen Bedingungen lieferte das Dichlorid in 80proz. Ausbeute. Die Reaktionsmischung hatte sich dabei nur wenig verfärbt.

Die Reaktion ließ sich allgemein an gesättigten Karbonsäurechloriden, die in α -Stellung ein H-Atom tragen, durchführen.

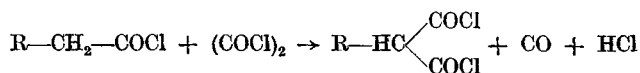
Azetylchlorid reagiert in anderer Weise.

Die Ausbeuten an Dichlorid nehmen mit zunehmender Kettenlänge ab. Beim Stearinsäurechlorid wurde kein Umsatz mehr beobachtet.

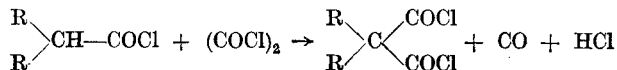
Durch Verseifen und Dekarboxylieren wurden die zugrunde liegenden Säuren als Malonsäuren identifiziert.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Umsetzung läßt sich nach den erhaltenen Ergebnissen allgemein folgendermaßen formulieren:



oder



R = Alkyl, kein Aryl.

Alkylmalonsäuredichloride lassen sich hiernach mit guten Ausbeuten durch Umsetzung von gesättigten Karbonsäurechloriden mit Oxalylchlorid erhalten. UV-Licht oder Peroxyde sind hierbei nicht nötig.

Für die Einführung der ersten Karboxylgruppe nimmt KHARASCH eine typische Kettenreaktion an, bei der durch UV-Licht oder Peroxyde freie Radikale in Lösung auftreten.

Dagegen scheint die Einführung einer zweiten Karboxylgruppe über einen polaren Mechanismus zu verlaufen, wahrscheinlich über die Enolform der Säurechloride.

In diesem Zusammenhang sei darauf verwiesen, daß die Einführung einer zweiten Sulfochloridgruppe oder eines Chlors in ein Alkylsulfochlorid oder Alkylchlorid ebenso wie die Einführung der ersten Gruppe in einen gesättigten Kohlenwasserstoff über einen Radikal-Mechanismus verläuft.

Dabei wird die neu Eintretende Gruppe von der ersten weggedrängt, so daß z. B. bei der Sulfochlorierung von Cyclohexansulfochlorid die 1,4-Verbindung und bei der Sulfochlorierung von 1-Chlorbutan ein Gemisch von 1-Chlorbutansulfochlorid-(3) oder -(4) erhalten wird.

Andererseits erhält man bei der Chlorierung von aliphatischen Karbonsäurechloriden vornehmlich Substitution in unmittelbarer Nachbarschaft der Karboxylgruppe. Dies ist durch die starke Enolisierung der Karbonsäurechloride im Gegensatz zu der kaum in Erscheinung tretenden Enolisierung der Sulfochloride zu erklären⁷⁾.

Es werden nun die in Tabelle 1 angeführten Ausnahmen behandelt.

Azetylchlorid reagierte beim Sieden unter Rückfluß mit Oxalylchlorid nicht. Beim Erhitzen im Bombenrohr auf 150° C bildete sich ein amorphes, rotbraunes Pulver, das sich in Laugen mit tiefdunkelroter Farbe löste.

Die Substanz schmilzt beim Erhitzen bis 360° nicht und verkohlt schließlich. Die Elementaranalyse ergibt etwa gleichatomige Mengen C und O. Die Substanz ist fast wasserstofffrei. Es scheint sich um ein Polymerisationsprodukt zu handeln.

Beim Einsatz von Stearinsäurechlorid konnten nur noch Spuren höher siedender Bestandteile isoliert werden, unter denen die erwartete Hexadezylmalonsäure nicht zu finden war.

Die Reaktion beschränkt sich nicht auf den Umsatz von Oxalylchlorid mit Säurechloriden.

An deren Stelle können die freien Karbonsäuren, die Anhydride oder Ester eingesetzt werden. Die Ausbeuten sind jedoch mäßig.

Es wurde weiterhin versucht, die Reaktion auf phenylsubstituierte und α , β -ungesättigte Karbonsäurechloride, sowie auf gesättigte Sulfochloride und Phosphonsäuredichloride auszudehnen.

Bei der Umsetzung von Phenyllessigsäurechlorid mit Oxalylchlorid im Bombenrohr fand heftiger Zerknall statt. Beim Erhitzen unter Rückfluß setzte nach 14 Stunden die Reaktion unter heftiger Gasentwicklung plötzlich ein.

Es entstand ein brauner, blasiger Stoff, der sich in kochender Natronlauge löste. Nach dem Ansäuern wurden Kristalle isoliert, die nach fraktionierter Kristallisation in eine tiefdunkelrote (F. 175°) und eine blaßgelbe Form (F. 167°) getrennt werden konnten.

Die UV-Absorptionskurven und Elementaranalysen sind für beide Stoffe sowenig verschieden, daß es sich hierbei um chemisch sehr ähn-

⁷⁾ TERENTJEW u. GERSCHENOWITSCH, Chem. Techn. 5, 391 (1953).

liche Stoffe zu handeln scheint. Beide Verbindungen haben deutlich sauren Charakter.

Die rote Form eignet sich in verdünnter methanolischer oder azetonischer Lösung als Säure-Basen-Indikator. Beim Übergang vom alkalischen zum sauren Gebiet findet Umschlag von rot nach hellgelb statt.

β -Phenylpropionsäurechlorid gibt mit Oxalylchlorid ein nicht destillierbares Reaktionsprodukt, das nach der Verseifung eine zähe, viskose Säure und ein neutrales, viskoses Öl liefert.

Phenylsubstituierte aliphatische Karbonsäuren reagieren demnach mit Oxalylchlorid nicht zu den entsprechenden Malonsäuren.

α,β -ungesättigte Säurechloride — Acrylsäurechlorid oder Zimtsäurechlorid — addieren z. T. Chlor, liefern aber keine Dikarbonsäuredichloride.

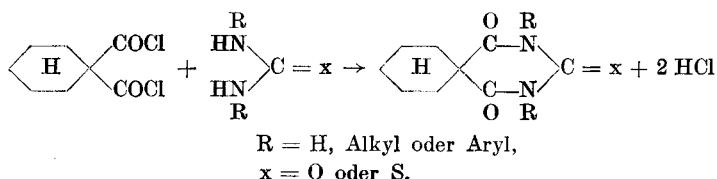
Aliphatische Sulfochloride und Phosphonsäuredichloride — Cyclohexansulfochlorid, Heptansulfochlorid, Cyclohexanphosphonsäuredichlorid — setzen sich mit Oxalylchlorid nicht um.

Die Herstellung der sonst schwer zugänglichen Cyclohexan-1,1-dikarbonsäure gelingt nach diesem Verfahren besonders einfach.

Es schien daher wichtig, Umsetzungen dieser Säure zu Barbituraten, Polyamiden und -estern zu versuchen.

Cyclohexan-1,1-dikarbonsäuredichlorid wurde ohne Verwendung eines Lösungsmittels mit Harnstoff, Methylharnstoff, Phenylharnstoff, Diphenylharnstoff, Thioharnstoff, Phenylthioharnstoff und Diphenylthioharnstoff umgesetzt.

Dabei entstanden die entsprechenden Barbiturate nach der allgemeinen Gleichung:



Diese Verbindungen wurden im Pharmakologischen Institut der Universität Jena auf ihre sedative und narkotische Wirkung geprüft. Die Untersuchung ergab, daß keine Wirkung bei sehr geringer Toxizität vorhanden war.

Angeregt durch eine Veröffentlichung von S. B. SPECK⁸⁾ wurden Polykondensationsversuche mit Cyclohexan-1,1-dikarbonsäuredichlorid und bifunktionellen Aminen und Alkoholen bzw. Phenolen durchgeführt.

⁸⁾ S. B. SPECK, J. Amer. chem. Soc. 74, 2876–2878 (1952).

Danach kann man disubstituierte Malonsäureester, vor allem die Diphenylester mit Diaminen zu hochpolymeren, hitzestabilen Polyamiden kondensieren, die aus der Schmelze zu festen, orientierbaren Fasern verarbeitet werden können.

Das als besonders brauchbar beschriebene Polyamid aus Cyclohexan-1,1-dikarbonsäurediphenylester und Hexamethyldiamin wurde hergestellt.

Das Harz hat eine hohe Klebetemperatur (gegen 200°), ist hart und kann aus der Schmelze zu langen elastischen Fäden verarbeitet werden.

Polykondensationen von Cyclohexan-1,1-dikarbonsäuredichlorid mit Glykol und Glycerin lieferten bei einer Reaktionstemperatur von 160 bis 200° zähe, klebrige Öle, die jedoch nicht chlorfrei waren.

Abgeänderte Bedingungen führten zu keinen brauchbaren Polykondensaten.

Hydrochinon reagierte mit dem Dichlorid bei 150° unter heftiger HCl-Entwicklung. Das entstandene bernsteinfarbige Harz konnte aus der Schmelze zu langen elastischen Fäden ausgezogen werden. Das Reaktionsprodukt war chlorfrei und nach dem Abkühlen glashart. Die Klebetemperatur betrug 190°.

2,2'-Bis-(4-oxypyphenyl)-propan lieferte mit dem Dichlorid ein Harz, das sich durch Behandeln mit Azeton in ein hellbraunes, zähes Öl und ein weißes Pulver trennen ließ.

Das Molgewicht für das Öl betrug 600, für das Pulver 1240. Diese Stoffe sind niedere Polymere.

Aus der Schmelze des Pulvers lassen sich dünne, elastische Fäden ziehen. Die benzolische Lösung hinterläßt nach dem Verdunsten einen harten, glänzenden Lack.

Höhere Polymere wurden durch Anwendung eines geringen Überschusses an Dichlorid und höhere Umsetzungstemperaturen erhalten.

Beschreibung der Versuche

Umsetzung von gesättigten Karbonsäurechloriden mit Oxalylchlorid

Cyclohexan-1,1-dikarbonsäuredichlorid

29,3 g Cyclohexankarbonsäurechlorid (0,2 Mol) wurden mit 24,5 g Oxalylchlorid (0,2 Mol) 10 Stunden zum Sieden erhitzt und anschließend unter vermindertem Druck destilliert. Es wurden 34,5 g Cyclohexan-1,1-dikarbonsäuredichlorid erhalten.

Ausbeute 82,5% der Theorie, $K_{D_{10}}$ 97°, $n_D^{20} = 1,4881$, $d_4^{20} = 1,2590$.

Daraus $R_M = 46,91 \text{ cm}^3/\text{Mol}$. R_M berechnet für ein Cyclohexandikarbonsäuredichlorid = $47,44 \text{ cm}^3/\text{Mol}$.

$C_8H_{10}O_2Cl_2$ (209) ber. Cl = 34,0; gef. Cl = 33,5; gef. MG = 205 in Benzol.

Das Säurechlorid wurde mit verd. Natronlauge zur freien Säure verseift. F. zwischen 162–182° unter Gasentwicklung.

Die Säure dekarboxyliert beim Erhitzen auf 180° zur Cyclohexankarbonsäure.

$C_8H_{12}O_4$ (172) ber. SZ = 651; gef. SZ = 653;

$C_7H_{12}O_2$ (128) ber. SZ = 437; gef. SZ = 431.

Die übrigen, in Tabelle 1 angeführten Versuche wurden analog durchgeführt. Die Ausbeuten sind geringer als bei Verwendung von Cyclohexankarbonsäurechlorid. Aus diesem Grunde wurde die Reaktionszeit auf 30 Stunden erhöht bzw. unter Verwendung eines Druckrohres 6 Stunden auf 150° erhitzt.

In einigen Fällen gelang es wegen der kleinen Substanzmengen nicht, das Dikarbonsäuredichlorid auf destillativem Wege völlig vom Monokarbonsäurechlorid zu trennen. Die erhaltenen Fraktionen wurden dann verseift und die freien Dikarbonsäuren isoliert. Die Ausbeuten beziehen sich dann auf diese.

Dimethylmalonsäuredichlorid

21,3 g Isobuttersäurechlorid (0,2 Mol) wurden mit 25,4 g Oxalylchlorid (0,2 Mol) 6 Stunden im Druckrohr auf 150° erhitzt.

Bei der Destillation konnten 15,2 g einer zwischen 160 und 165° siedenden Fraktion abgetrennt werden. Diese bestand aus nicht völlig reinem Dimethylmalonsäuredichlorid. Nach der Verseifung wurden 10,2 g Dimethylmalonsäure erhalten, F. 189° (Z). Ausbeute 40% der Theorie. Die Dikarbonsäure konnte bei 180° zur Isobuttersäure dekarboxyliert werden.

$C_5H_8O_4$ (132) ber. SZ = 849; gef. SZ = 848;

$C_4H_8O_2$ (88) ber. SZ = 636; gef. SZ = 638.

Umsetzung von Azetylchlorid mit Oxalylchlorid

15,7 g Azetylchlorid (0,2 Mol) und 25,4 g Oxalylchlorid (0,2 Mol) setzten sich nach 30stündigem Sieden nicht um. Nach 6stündigem Erhitzen im Druckrohr auf 150° bildete sich ein rostroter Schlamm. Nach dem Abdrücken auf Ton wurden 18,8 g eine skakao-braunen Pulvers erhalten. Dieses ist in organischen Lösungsmitteln und Wasser unlöslich, löst sich aber in verdünnten Alkalilaugen mit tieferer Farbe. Das Produkt schmilzt beim Erhitzen bis 360° nicht.

Braunes Pulver: C = 36,5; H = 1,4; Cl = 6,3; SZ = 386.

Umsetzung von gesättigten Karbonsäuren, deren Anhydriden und Estern mit Oxalylchlorid

Umsetzung von Cyclohexankarbonsäure mit Oxalylchlorid

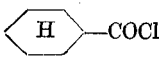

26,4 g Cyclohexankarbonsäure (0,2 Mol) wurden mit 76,2 g Oxalylchlorid (0,6 Mol) 30 Stunden zum Sieden erhitzt.

Bei der Destillation wurden 9 g Cyclohexan-1,1-dikarbonsäuredichlorid erhalten. Ausbeute = 21,5%.

Bei Einsatz von Propionsäure wurden bei der Destillation 3 g einer höhersiedenden Fraktion erhalten. Daraus ließen sich 1,2 g Methylmalonsäure isolieren. Ausbeute = 5% der Theorie, F. 135°.

$C_4H_6O_4$ (118) ber. SZ = 949; gef. SZ = 945.

Tabelle 1

Eingesetztes Säurechlorid	Entstandenes subst. Malonsäurechlorid	% Ausbeute nach 30 Std. Erhitzen ohne Druck	% Ausbeute nach 6 Std. Erhitzen auf 150°C im Druckrohr	F. der Säure
$\text{CH}_3\text{-COCl}$	rotes amorphes Polymerisationsprodukt	Kein Umsatz	rund 80	nicht schmelzbar
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COCl}$	$\text{CH}_3\text{-CH} \begin{cases} \text{COCl} \\ \text{COCl} \end{cases}$	20	25	135°
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-COCl}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH} \begin{cases} \text{COCl} \\ \text{COCl} \end{cases}$	33	35	111,5°
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CH-COCl}$	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{C} \begin{cases} \text{COCl} \\ \text{COCl} \end{cases}$	22	40	189°(Z)
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-COCl}$	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-CH} \begin{cases} \text{COCl} \\ \text{COCl} \end{cases}$	23	32,5	97°
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CH-CH}_2\text{-COCl}$	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CH-CH} \begin{cases} \text{COCl} \\ \text{COCl} \end{cases}$	25	37	87°
$\begin{matrix} \text{CH}_3\text{-CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CH-COCl}$	$\begin{matrix} \text{CH}_3\text{-CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{C} \begin{cases} \text{COCl} \\ \text{COCl} \end{cases}$	35	47	122°
		über 80	über 80	von 162 b. 182°(Z)
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_6\text{-COCl}$	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_5\text{-CH} \begin{cases} \text{COCl} \\ \text{COCl} \end{cases}$	14,5	19	106°
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{10}\text{-COCl}$	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_9\text{-CH} \begin{cases} \text{COCl} \\ \text{COCl} \end{cases}$	11	13	118°
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{16}\text{-COCl}$	kein Umsatz	—	—	—

Umsetzung von Propionsäureanhydrid mit Oxalylehlorid

26 g Propionsäureanhydrid (0,2 Mol) wurden mit 76,2 g Oxalylehlorid (0,6 Mol) 30 Stunden zum Sieden erhitzt. Bei der Destillation konnten 7 g einer zwischen 95 und 140° siedenden Fraktion abgetrennt werden, aus der sich 4,8 g Methylmalonsäure isolieren ließen.

F. 135°; Ausbeute 10% der Theorie.

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ (118) ber. SZ = 949; gef. SZ = 943.

Umsetzung von Cyclohexankarbonsäureäthylester mit Oxalylechlorid

31,2 g Cyclohexankarbonsäureäthylester (0,2 Mol) und 24,5 g Oxalylechlorid (0,2 Mol) wurden 6 Stunden im Druckrohr auf 150° erhitzt. Bei der Destillation unter vermindertem Druck wurden 3 g höhersiedende Produkte erhalten, aus denen sich 2 g Cyclohexan-1,1-dikarbonsäure isolieren ließen.

F. 173° (Z); Ausbeute 5,8% der Theorie.

$C_8H_{12}O_4$ (172) ber. SZ = 651; gef. SZ = 648.

Buttersäureäthylester ergab unter gleichen Reaktionsbedingungen nur Spuren einer festen Säure, die am Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als Äthylmalonsäure erkannt wurde. F. 111,5°.

Versuche zur Umsetzung von phenylsubstituierten und α -, β -ungesättigten Karbonsäurechloriden sowie gesättigten Sulfochloriden und Phosphonsäuredichloriden mit Oxalylechlorid

Umsetzung von Phenylessigsäurechlorid mit Oxalylechlorid

30 g Phenylessigsäurechlorid (0,2 Mol) wurden mit 25,4 g Oxalylechlorid (0,2 Mol) zum Sieden erhitzt. Nach 14 Stunden setzte unter starker HCl-Entwicklung eine heftige Reaktion ein. Die Reaktionsmischung erstarrte dabei zu einem blasigen braunen Harz. Dieses löste sich nach 3stündigem Kochen in verdünnter Natronlauge mit dunkelroter Farbe. Die Lösung wurde zur Entfernung geringer Mengen neutraler Stoffe ausgeäthert. Nach dem Ansäuern schied sich ein dunkelrotes, viskoses Öl ab, das zu einem Kristallbrei erstarrte.

Nach dem Abdrücken auf Ton hinterblieb ein Gemisch roter und gelber Kristalle. Diese konnte durch fraktionierte Kristallisation aus Chloroform-Petroläther getrennt werden.

Rote Kristalle gef. C = 78,9; H = 4,1; F. 175°;

Blaßgelbe Kristalle gef. C = 80,2; H = 5,0; F. 167°.

Ein gleicher Ansatz im Bombenrohr zerknallte bei 150° mit großer Heftigkeit.

Umsetzung von β -Phenylpropionsäurechlorid mit Oxalylechlorid

37,7 g β -Phenylpropionsäurechlorid (0,2 Mol) und 25,4 g Oxalylechlorid (0,2 Mol) wurden 30 Stunden unter Rückfluß gekocht und anschließend unter vermindertem Druck destilliert. Bei Kp_{26} 129–131° ging ein Teil unverändertes Säurechlorid über. Danach trat Zersetzung ein. Der Rückstand war nicht destillierbar. Er bestand aus einem in der Hitze zähviskosen Öl, das in der Kälte klebrig und fadenziehend wurde. Nach der Verseifung in halbkonz. Natronlauge wurde ein viskoses, fruchtartig riechendes Öl (4 g. MG 250) und nach dem Ansäuern eine zähe, klebrige Säure (16 g, SZ 260) erhalten. Es gelang nicht, aus dieser Substanz die erwartete Dikarbonsäure zu isolieren.

Umsetzung von Acrylsäurechlorid mit Oxalylechlorid

18,1 g Acrylsäurechlorid (0,2 Mol) und 25,4 g Oxalylechlorid (0,2 Mol) wurden im Druckrohr 6 Stunden auf 150° erhitzt. Bei der Destillation konnten neben den Ausgangsprodukten 5,5 g einer zwischen 100 und 150° siedenden Fraktion neben 4 g teeriger Sub-

stanz isoliert werden. Nach der Verseifung wurde eine stechend riechende Säure erhalten, bei der es sich wahrscheinlich um eine Dichlorpropionsäure handelt.

$C_3H_4O_2Cl_2$ (143) ber. Cl = 49,7; gef. Cl = 45,6.

Nach 30stündigem Erhitzen des gleichen Ansatzes ohne Druck wurden die Ausgangsprodukte unverändert zurückerhalten.

Umsetzungsversuche von aliphatischen Sulfochloriden und Phosphonsäuredichloriden mit Oxalychlorid

Bei äquimolaren Ansätzen von Cyclohexansulfochlorid bzw. Cyclohexanphosphonsäuredichlorid mit Oxalychlorid konnte nach 30stündigem Erhitzen kein Umsatz beobachtet werden. Die Ausgangsprodukte wurden unverändert zurückerhalten.

Druckrohransätze explodierten bei 150°. Dies ist auf thermische Zersetzung der Säurechloride zurückzuführen.

Darstellung der Barbiturate der Cyclohexan-1,1-dikarbonsäure

1/10 Mol Cyclohexan-1,1-dikarbonsäuredichlorid wurde mit 1/10 Mol der Harnstoffkomponente in einem Kolben mit Rückflußkühler mit fächernder Flamme vorsichtig erhitzt. Nach Lösen des Harnstoffs trat heftige Reaktion unter HCl-Entwicklung ein. Die Reaktionsprodukte wurden bis zur Schmelzpunktskonstanz umkristallisiert.

Es wurden folgende Barbiturate hergestellt:

Cyclohexan-1,5-spiro-2,4,6-trioxo-hexahydropyrimidin⁹⁾, farblose Schuppen aus Äthanol, F. 289° (im zugeschmolzenen Röhrchen). Ausbeute 75% der Theorie.

$C_9H_{12}O_3N$ (196) ber. C = 55,2; H = 6,1;
gef. C = 55,4; H = 6,2.

Cyclohexan-1,5-spiro-2-thion-4,6-dioxo-hexahydropyrimidin, blaßgelbe Nadeln aus Äthanol, F. 243,5°, Ausbeute 71% der Theorie.

$C_9H_{12}O_2N_2S$ (212) ber. C = 50,9; H = 5,65;
gef. C = 51,1; H = 5,6.

Cyclohexan-1,5-spiro-1-methyl-2,4,6-trioxo-hexahydropyrimidin, farblose Nadeln aus Tetrachlorkohlenstoff-Petroläther 4:1, F. 145°. Ausbeute 84% der Theorie.

$C_{10}H_{14}O_3N_2$ (210) ber. C = 57,1; H = 6,65;
gef. C = 57,1; H = 6,7.

Cyclohexan-1,5-spiro-1-phenyl-2,4,6-trioxo-hexahydropyrimidin, farblose Kristalle aus Tetrachlorkohlenstoff-Petroläther 4:1, F. 186,5°. Ausbeute 70% der Theorie.

$C_{15}H_{16}O_3N_2$ (272) ber. C = 66,2; H = 5,9;
gef. C = 66,4; H = 6,0.

Cyclohexan-1,5-spiro-1,3-diphenyl-2,4,6-trioxo-hexahydropyrimidin, farblose Kristalle aus Tetrachlorkohlenstoff-Petroläther 3:1, F. 210°. Ausbeute 71% der Theorie.

$C_{21}H_{20}O_3N_2$ (348) ber. C = 70,3; H = 5,7;
gef. C = 70,5; H = 5,7.

⁹⁾ Dox, J. Amer. chem. Soc. **43**, 677, 1366, 2097 (1921).

Cyclohexan-1,5-spiro-1-phenyl-2-thion-4,6-dioxohexahydropyrimidin, gelbe Kristalle aus verdünntem Äthanol, F. 184°. Ausbeute 65% der Theorie.

$C_{15}H_{16}O_2N_2S$ (288) ber. C = 62,4; H = 5,65;
gef. C = 62,3; H = 5,7.

Cyclohexan-1,5-spiro-1,3-diphenyl-2-thion-4,6-dioxohexahydropyrimidin, tiefgelbe Kristalle aus Tetrachlorkohlenstoff-Petroläther 4:1 oder verd. Äthanol, F. 196°, Ausbeute 76% der Theorie.

$C_{21}H_{20}O_2N_2S$ (364) ber. C = 69,1; H = 5,5;
gef. C = 69,0; H = 5,5.

Herstellung von Polymeren mit Cyclohexan-1,1-dikarbonsäure

Die Darstellung eines Polyamids aus Cyclohexan-1,1-dikarbonsäurediphenylester und Hexamethylendiamin erfolgte nach S. P. SPECK⁹⁾.

Der Diphenylester wurde durch Erhitzen von Cyclohexan-1,1-dikarbonsäuredichlorid mit Phenol hergestellt.

Umsetzung von Cyclohexan-1,1-dikarbonsäuredichlorid mit Glykol

20,9 g Cyclohexan-1,1-dikarbonsäuredichlorid (0,1 Mol) und 6,2 g Glykol (0,1 Mol) wurden auf dem Ölbad langsam erhitzt. Bei 115° setzte die Reaktion unter starker HCl-Entwicklung ein. Die Temperatur wurde noch 2 Stunden auf 150° gehalten. Bei der Destillation unter vermindertem Druck wurden 5 g eines viskosen Öles erhalten ($K_{p_{11}}$ 220–250°). Der Rückstand ließ sich nicht ohne Zersetzung destillieren. Er bestand aus einem zähviskosen klebrigen Öl. Molgewicht 678, % Cl = 5,3.

Verlängerung der Reaktionszeit und Erhöhung der Temperatur erbrachten keine Produkte mit höheren Molgewicht und vermindertem Chlorgehalt.

Umsetzung von Cyclohexan-1,1-dikarbonsäuredichlorid mit Glycerin

20,9 g Cyclohexan-1,1-dikarbonsäuredichlorid (0,1 Mol) und 9,2 g Glycerin (0,1 Mol) wurden auf dem Ölbad langsam erhitzt. Die Reaktion setzte bei 200–220° unter Aufblähen der Reaktionsmasse ein. Bei K_{p_3} 94–133° konnte eine kleine Menge viskoser Flüssigkeit abdestilliert werden.

Das zurückbleibende Öl hatte eine honiggelbe Farbe und war zähviskos, klebrig. Molgewicht 668, %Cl = 13,7.

Variieren der Reaktionsbedingungen erbrachte keine Änderung der Eigenschaften und Zusammensetzung.

Darstellung eines Polyesters aus Cyclohexan-1,1-dikarbonsäuredichlorid und Hydrochinon

20,9 g Cyclohexan-1,1-dikarbonsäuredichlorid (0,1 Mol) wurden mit 11 g Hydrochinon (0,1 Mol) auf dem Ölbad erhitzt. Die Reaktion setzte bei 150° unter Abspaltung von HCl ein. Das Kondensationsprodukt war nach 4stündigem Erhitzen auf 260° unter Vakuum chlorfrei.

Das Harz läßt sich aus der Schmelze zu langen, dünnen, elastischen Fäden ziehen. In der Kälte erstarrt es glashart. Die Klebetemperatur liegt bei 190°. Es ist unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Darstellung eines Polyesters aus Cyclohexan-1,1-dikarbonsäuredichlorid und 2,2'-Bis-(4-oxyphenyl)-propan¹⁰⁾

20,9 g Cyclohexan-1,1-dikarbonsäuredichlorid (0,1 Mol) und 22,8 g 2,2'-Bis-(4-oxyphenyl)-propan (0,1 Mol) wurden im Ölbad 8 Stunden auf 210° erhitzt. Unter vermindertem Druck konnten 5,8 g nicht umgesetztes Dichlorid abdestilliert werden. Das im Kolben verbliebene harzige Produkt löste sich teilweise in Azeton, als Rückstand hinterblieb ein weißes Pulver.

Aus der Lösung wurde nach Verdampfen des Azetons ein hochviskoses Öl erhalten.

Rohprodukt	gef. Cl = 0,28; MG in Benzol 790
Öl	gef. Cl = 0,37; MG in Benzol 600
Pulver	gef. Cl = 0,24; MG in Benzol 1240.

Das Pulver ergibt beim Erhitzen auf 90–100° eine zähe Schmelze, aus der lange, dünne Fäden gezogen werden können.

Erhöhung der Reaktionstemperatur und Verlängerung der Reaktionszeit vermehrte die in Azeton unlöslichen, höhermolekularen Anteile.

¹⁰⁾ ZINKE u. GRUETTERS, Liebigs Ann. Chem. **343**, 86.

Zeit., F.- und E.-Stelle des Hydrierwerkes.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Juni 1954.