

Untersuchungen mit cis- und trans-Cyclohexandicarbonsäure-1,4-dimethylester

VON HANS-JOACHIM NAUMANN und HARALD SCHMIDT

Mit 4 Abbildungen

Dr.-Ing. Karl Smeykal zum 65. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Der Gehalt an cis-/trans-Isomeren im Cyclohexandicarbonsäure-1,4-dimethylester kann durch Infrarotspektroskopie und durch thermische Analyse bestimmt werden. Mit Hilfe dieser Analysenmethoden wurde die durch Natriummethylat katalysierte Gleichgewichtseinstellung der beiden reinen Isomeren verfolgt und die Lage des Gleichgewichts festgelegt.

Die katalytische Hydrierung von trans-Cyclohexandicarbonsäure-1,4-dimethylester führt nicht zum trans-1,4-Bis-[hydroxymethyl]-cyclohexan, sondern zu Diolgemischen, die 70% trans- und 30% cis-Isomer enthalten.

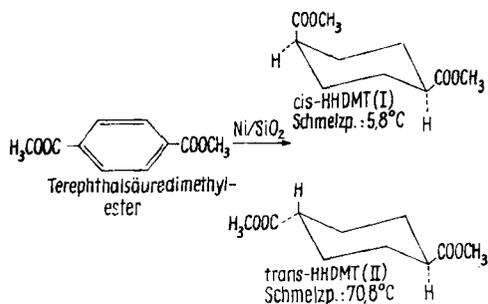
Cyclohexandicarbonsäure-1,4-dimethylester (Hexahydrodimethylterephthalat = HDDMT) und 1,4-Bis-[hydroxymethyl]-cyclohexan sind in den letzten Jahren als Zwischenprodukte für neue Polyesterfasern technisch interessant geworden¹⁾. Für die günstigen textilen Eigenschaften dieser Faser ist der Gehalt an trans-1,4-Bis-[hydroxymethyl]-cyclohexan ausschlaggebend²⁾. 1,4-Bis-[hydroxymethyl]-cyclohexan wird durch zweistufige Hydrierung von Terephthalsäuredimethylester gewonnen. Hierbei entstehen zwei isomere Formen des HDDMT und des 1,4-Bis-[hydroxymethyl]-cyclohexans. Die Hydrierung des Terephthalsäuredimethylesters ergibt sowohl mit Platin-Mohr³⁾ als auch mit Nickel-Kieselgur-Trägerkatalysatoren

¹⁾ H. BATZER u. G. FRITZ, Makromolekulare Chem. **14**, 179 (1954).

²⁾ S. Z. LEWIN, I. S. DINER u. G. S. GUREWITSCH, Erdölchemie (russ.) **4**, 566 (1962).

³⁾ F. FICHTER u. TH. HELBRO, Helv. chim. Acta **21**, 141 (1938).

bei 200–300 atm und 200–300 °C Gemische von cis- und trans-HHDMT²⁾:



I und II unterscheiden sich in ihren Schmelz- bzw. Erstarrungspunkten und in ihren Löslichkeiten. Auf Grund dieser Unterschiede wurde reines trans-HHDMT durch Abkühlen der bidestillierten Hydrierprodukte, anschließende Filtration und mehrmalige Umkristallisation aus Äthanol und Chloroform gewonnen. Die Isolierung des cis-HHDMT bereitet erheblich mehr Schwierigkeiten. Eine Anreicherung dieser Komponente erhielten wir durch stufenweises Ausfrieren weiterer trans-Bestandteile, hierbei gelangt man an das vermutete eutektische Gemisch, dessen Erstarrungspunkt bei +2,5 °C liegt. Es enthält 92 Gew.-% cis- und 8 Gew.-% trans-HHDMT.

Eine weitere Anreicherung der cis-Komponente erreichten wir durch partielle Verseifung mit methanolischer KOH. Äquatorial angeordnete Estergruppen werden schneller verseift als axial gelegene, trans-HHDMT enthält 2 äquatoriale Gruppen, während im cis-HHDMT eine Estergruppe äquatorial, die andere dagegen axial orientiert ist. Die unterschiedlichen Verseifungsgeschwindigkeitskonstanten wurden von CAVELL⁴⁾ bestimmt.

Das nach Darstellung der beiden Isomeren aufgenommene Erstarrungspunktdiagramm (Abb. 1) wurde zur Analyse von I/II-Gemischen herangezogen. Bei Auswertung der Erstarrungspunktdiagramme der Systeme trans-HHDMT/cis-HHDMT und trans-HHDMT/Cyclohexancarbonsäuremethylester wurden annähernd gleiche Schmelzwärmen für trans-HHDMT ermittelt, so daß der Beweis für das Vorliegen eines idealen Systems

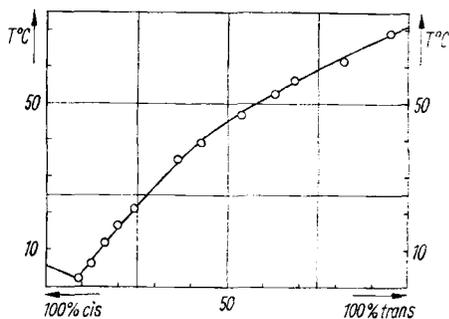


Abb. 1. Erstarrungspunktdiagramm des Systems trans-HHDMT/cis-HHDMT

⁴⁾ E. A. S. CAVELL, J. chem. Soc. (London) 1960, 1418.

ohne Mischkristallbildung gegeben ist. Eine Analyse der cis-trans-HHDMT-Gemische ist auch durch quantitative Auswertung der Infrarotspektren möglich. Das IR-Spektrum des cis-Isomeren weist bei 997 cm^{-1} eine zusätzliche Bande auf, welche eine Ermittlung des Gehaltes an cis-HHDMT gestattet. Abb. 2 zeigt die IR-Spektren von I und II.

Zur Untersuchung der Gleichgewichtszusammensetzung erhitzten wir trans- und cis-HHDMT jeweils mit 1-molarer Natriummethylatlösung und verfolgten durch stündliche Probenahme die Erstarrungspunkte der aufgearbeiteten Produkte und damit den Isomerisierungsverlauf. Bei Einsatz von trans-HHDMT wurde nach 4 Stunden, bei cis-HHDMT nach 9 Stunden eine Konstanz der Erstarrungspunkte festgestellt. Daraus wurde die Gleichgewichtszusammensetzung mit 68 Gew.-% trans- und 32 Gew.-%

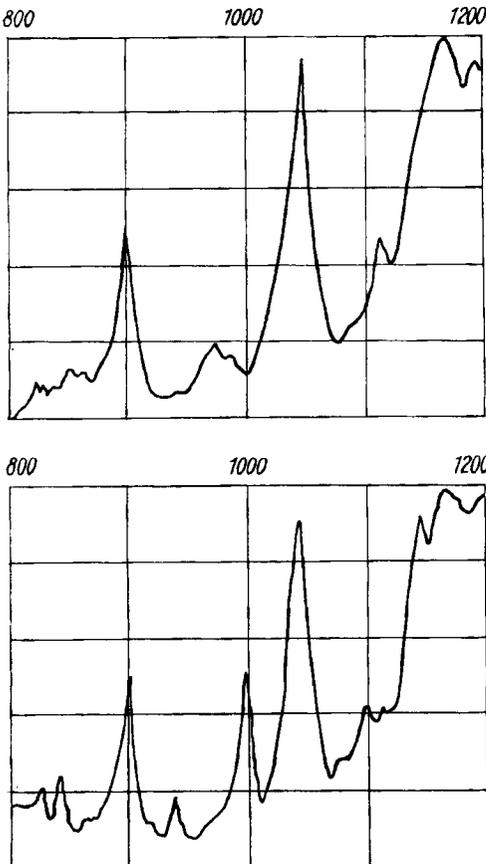


Abb. 2. Infrarotspektrum von cis-HHDMT und trans-HHDMT (1proz. Lösung in Tetrachlorkohlenstoff)

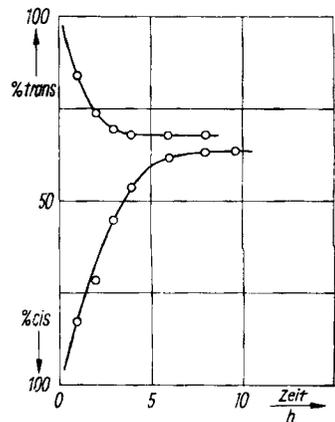
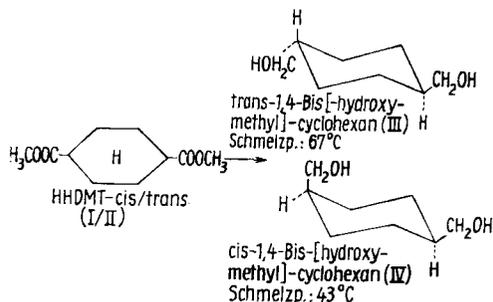


Abb. 3. Darstellung des Verlaufs der Gleichgewichtseinstellung von cis- und trans-HHDMT in 1-molarer Natriummethylatlösung

cis-HHDMT ermittelt. Abb. 3 zeigt den Verlauf der Gleichgewichtseinstellung. ALLINGER und CURBY fanden bei der Isomerisierung von cis- und trans-Cyclohexandicarbonsäure-1,3-dimethylester eine Gleichgewichtszu-

sammensetzung von 70% cis- und 30% trans-Isomeren⁵⁾. Die eigenen Ergebnisse mit HHDMT zeigen eine Übereinstimmung mit den Untersuchungen von ALLINGER und CURBY, da in beiden Fällen jeweils die diäquatorial orientierten Formen die stabileren sind (beim Cyclohexandicarbonsäure-1,3-dimethylester die cis-Form, beim Cyclohexandicarbonsäure-1,4-dimethylester die trans-Form).

Die Hydrierung von HHDMT wurde von der Eastman Kodak Comp. im technischen Maßstab realisiert, sie wird bei 250°C, 200–400 atm mit Kupferchromitkatalysatoren durchgeführt⁶⁾. GUREWITSCH, LEWIN und DINER⁷⁾ gaben an, unter ähnlichen Reaktionsbedingungen eine Hydrierung von trans-HHDMT zu trans-1,4-Bis-[hydroxymethyl]-cyclohexan ohne Änderung der Isomerieverhältnisse zu erreichen, während aus cis-HHDMT Gemische aus cis- und trans-Diol entstanden. Da das trans-Diol eine besondere Rolle für die Faser spielt, ist eine genaue Kenntnis der Isomerenzusammensetzung von großer Bedeutung.



Cis- und trans-1,4-Bis-[hydroxymethyl]-cyclohexan unterscheiden sich im Schmelzpunkt. Eine Trennung der Isomeren durch stufenweise Kristallisation ist jedoch auf Grund der geringen Kristallisationsgeschwindigkeit der Diole nicht möglich. Deshalb entfällt auch die Möglichkeit der thermischen Analyse der Diole. MALACHOWSKI und Mitarbeiter⁸⁾ beschrieben die Trennung von III und IV über die Dibenzoesäureester. Die Dibenzoate der 1,4-Bis-[hydroxymethyl]-cyclohexane unterscheiden sich in den Löslichkeiten in Äthanol und Äther, so daß sie durch Umkristallisation voneinander getrennt werden können. Wir benutzten nun die Dibenzoate des cis- und trans-Diols zur thermischen Analyse der Isomergemische. Abb. 4 zeigt das Erstarrungspunktdiagramm des Systems trans-1,4-Bis-[hydroxymethyl]-cyclo-

⁵⁾ N. L. ALLINGER u. R. J. CURBY, *J. org. Chemistry* **26**, 933 (1961).

⁶⁾ Eastman Kodak Comp., DAS 1076125 v. 28. 8. 58, 25. 2. 60.

⁷⁾ G. S. GUREWITSCH, S. Z. LEWIN u. I. S. DINER, *J. allg. Chem. (russ.)* **34**, 696 (1964).

⁸⁾ R. MALACHOWSKI, J. J. WASOWSKA u. S. JOZKIEWICZ, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **71**, 759 (1938).

hexandibenzoat/cis-1,4-Bis-[hydroxymethyl]-cyclohexandibenzoat. Die reinen cis/trans-isomeren Diöle wurden durch Reduktion von cis- bzw. trans-HHDMT mit Lithiumaluminiumhydrid gewonnen⁹⁾, sie wurden mit Benzoylchlorid in Pyridin in die Dibenzoate übergeführt.

trans-Dibenzoat	Smp.: 125°C
cis-Dibenzoat	Smp.: 85°C.

Benzoylierungsversuche mit definierten cis/trans-1,4-Bis-[hydroxymethyl]-cyclohexangemischen zeigten, daß bei dieser Reaktion die Zusammensetzung der Isomeren nicht verändert wird. Zur thermischen Analyse genügt der Einsatz des mit Wasser gewaschenen, nicht aber aus Äthanol umkristallisierten Benzoylierungsrohproduktes. Das Erstarrungspunktdiagramm zeigt ein Eutektikum bei 11 Gew.-% trans-, 89 Gew.-% cis-Dibenzoat, der Erstarrungspunkt beträgt dabei 77,5°C.

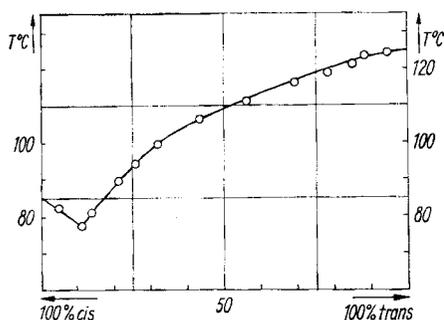


Abb. 4. Erstarrungspunktdiagramm des Systems trans-1,4-Bis-[hydroxymethyl]-cyclohexan-dibenzoat/cis-1,4-Bis-[hydroxymethyl]-cyclohexan-dibenzoat

wurden trans-, cis- und ein Gemisch von cis- und trans-HHDMT im Verhältnis 1:1 jeweils in die Hydrierung bei 230 atm und 260°C mit ADKINS-Katalysator eingesetzt. Wir untersuchten die erhaltenen 1,4-Bis-[hydroxymethyl]-cyclohexane mit der beschriebenen Analysenmethode und erhielten im Gegensatz zu den Ergebnissen von DINER, LEWIN und GUREWITSCH auch bei Einsatz von reinem trans-HHDMT cis-trans-Diolgemische, deren Zusammensetzung (meist 70% trans/30% cis) annähernd der Gleichgewichtszusammensetzung entsprechen dürfte.

Experimenteller Teil

Herstellung von trans- und cis-Cyclohexandicarbonsäure-1,4-dimethylester (II/I)

250 g Terephthalsäuredimethylester werden im Autoklaven mit 50 g Katalysator (70 Gew.-% Nickel auf SiO₂, 7 Std. bei 350°C und 50 atm H₂-Druck vorreduziert) bei 210°C, 200 atm H₂-Druck in 16stündiger Reaktionszeit hydriert. Die Aufarbeitung erfolgt durch Abtrennung des Katalysators und Vakuumdestillation.

⁹⁾ G. A. HAGGIS u. L. N. OWEN, J. chem. Soc. (London) 1953, 404.

Es wurde eine Fraktion vom Kp.₁₆ 136–144 °C und einem Erstarrungspunkt = 55 °C erhalten (Ausbeute 81 Gew.-% HDDMT cis/trans-Gemisch).

trans-HHDMT: Diese Fraktion wird bidestilliert, das kristallisierte trans-Produkt wird abgesaugt, 2mal aus Äthanol und 1mal aus Chloroform umkristallisiert.

Schmelzpunkt: 70,8 °C.

Reinheit 100% trans-Isomer (lt. Gaschromatographie und IR-Spektrum).

cis-HHDMT: Das Filtrat der Fraktion wird durch Abkühlung weiter kristallisiert, bis ein konstanter Erstarrungspunkt von 2,5 °C erreicht ist. Dieses eutektische Gemisch wird mit 10% der zur vollständigen Verseifung des HDDMT notwendigen methanolischen KOH-Menge am Rückfluß gekocht. Das Reaktionsprodukt wird aufgearbeitet, erneut abgekühlt und die Kristalle mit einer G 4-Fritte abgesaugt.

Schmelzpunkt: 4,8 °C.

Erstarrungspunktdiagramm von cis- und trans-HHDMT

Es werden Gemische von 15, 30, 50, 60, 75, 85, 88, 95 Gew.-% cis- in trans-HHDMT hergestellt. Die Erstarrungspunkte dieser Mischungen werden im Doppelmantelreagenzglas mit $\frac{1}{10}$ -Grad-Thermometer bei ständiger Durchmischung gemessen und gegen die Zusammensetzung graphisch aufgetragen. Es resultiert das Erstarrungspunktdiagramm Abb. 1.

Gleichgewichtseinstellung von cis- und trans-HHDMT

In einem Dreihalskolben mit Thermometer, Rückflußkühler und Probestutzen werden 40 g cis- bzw. trans-HHDMT und 200 ml 1-molarer Natriummethylatlösung in Methanol unter Rückfluß erhitzt. Stündlich werden 30-ml-Proben entnommen. Diese Proben werden in Wasser geschüttet und mit Chloroform extrahiert. Die Chloroformextrakte werden getrocknet, das Chloroform wird im Vakuum abdestilliert. Vom verbleibenden Rückstand wird der Erstarrungspunkt bestimmt. Die Probenahme und Aufarbeitung geschieht bis zur Konstanz der Erstarrungspunkte.

Gleichgewichtszusammensetzung: 68% trans-, 32% cis-HHMDT.

Darstellung der Dibenzoate der 1,4-Bis-[hydroxymethyl]-cyclohexane

Cis- und trans-1,4-Bis-[hydroxymethyl]-cyclohexan wurden nach der Vorschrift von G. A. HAGGIS, L. N. OWEN⁹⁾ durch Reduktion der entsprechenden HDDMT-Produkte mit LiAlH_4 dargestellt.

5–10 g cis- bzw. trans-1,4-Bis-[hydroxymethyl]-cyclohexan werden mit 20 g Benzoylchlorid in 50 ml Pyridin umgesetzt. Das ausgefallene Dibenzoat wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Äthanol umkristallisiert.

trans-Dibenzoat	Smp.: 125 °C
cis-Dibenzoat	Smp.: 85 °C.

Erstarrungspunktdiagramm von cis- und trans-1,4-Bis[-hydroxymethyl]-cyclohexan-Dibenzoat

Es werden Gemische von 15, 30, 50, 60, 75, 90 Gew.-% cis- in trans-1,4-Bis-[hydroxymethyl]-cyclohexan-dibenzoat hergestellt. Die Erstarrungspunkte dieser Mischungen werden im Doppelmantelreagenzglas mit $\frac{1}{10}$ -Grad-Thermometer bei ständiger Durchmischung gemessen und gegen die Zusammensetzung graphisch aufgetragen. Es resultiert das Erstarrungspunktdiagramm Abb. 4.

Hydrierung von cis-, trans- oder cis-/trans-HHDMT zum 1,4-Bis-[hydroxymethyl]-cyclohexan

50 g HHDMT werden im Autoklaven in Gegenwart von 5 g ADKINS-Katalysator bei 260°C und 230 atm H₂-Druck hydriert. Das Reaktionsprodukt wird vom Katalysator getrennt und 4 Stunden mit methanolischer KOH-Lösung am Rückfluß erhitzt, um das nicht umgesetzte HHDMT durch Verseifung zu entfernen (KOH-Menge nach Verseifungszahl). Danach wird das Methanol abdestilliert und Wasser hinzugegeben. Das Diol wird mit Äther extrahiert, der Ätherextrakt getrocknet. Nach Abtreiben des Äthers wird im Vakuum destilliert. Siedepunkt des Diols bei 16 Torr 163–167°C.

Dieses Reaktionsprodukt wird nach der oben angegebenen Weise mit Benzoylchlorid umgesetzt. Die angefallenen Dibenzoate werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der Erstarrungspunkt gibt nach Abb. 4 den cis-trans-Isomereengehalt des Dibenzoates bzw. des Diols an.

Nachfolgende Tabelle zeigt die Zusammenstellung der Versuche:

Nr.	Eingesetzte Substanz	Druck atm	Temp. °C	Ausbeute %	Erstarrungspunkt des Dibenzoates	% trans
1	cis-HHDMT	230	260	75	107,5	44,7
2	cis-HHDMT	230	260	80	113,3	58,5
3	cis-HHDMT	230	260	80	115,6	65,5
4	trans-HHDMT	230	260	80	117,5	72,0
5	trans-HHDMT	230	260	80	116,8	70,0
6	trans-HHDMT	230	260	80	116,8	70,0
7	cis-/trans-HHDMT 1:1	230	260	80	116,1	68,5

Die Arbeit wurde im Zentralen Versuchslaboratorium des VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ durchgeführt. Wir danken Herrn Prof. Dr. W. PRITZKOW, TH Chemie Leuna-Merseburg, für wertvolle Hinweise und Frau Dr. I. STARKE, Analyt. Laboratorium des VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ für die Durchführung der infrarotspektroskopischen Arbeiten.

Leuna, Zentrales Versuchslaboratorium des VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“,

Merseburg, Institut für Chemie und Technologie der org. Grund- und Zwischenprodukte der TH für Chemie „Carl Schorlemmer“.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Dezember 1964.