

Über 1-Butin-1,4-dicarbonensäureester unter besonderer Berücksichtigung ihrer Darstellung durch innermolekulare WITTIG-Reaktion

VON GERHARD ZIMMERMANN, PETER DÖRFLER und MANFRED MÜHLSTÄDT

Mit 4 Abbildungen

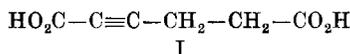
Dr.-Ing. Karl Smeykal zum 65. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Der Dimethylester der 1-Butin-1,4-dicarbonensäure (I) läßt sich durch Chromsäureoxydation von 2-Hexin-1,6-diol und Veresterung des Oxydationsproduktes mittels Diazomethans herstellen. Bei der thermischen Isomerisierung des FEIST-Säuredimethylesters wird entgegen Literaturangaben der Ester von I nicht gebildet.

Die thermische Zersetzung der Triphenylphosphin- $[\beta$ -carbalkoxy-propionyl]-carbalkoxy-methylene III und IV führte neben den erwarteten Estern von I überraschenderweise zu den isomeren Muconsäureestern. Eine Bindungsisomerisierung der Ester von I unter den angewandten Versuchsbedingungen konnte ausgeschlossen werden. Deshalb wird die Bildung der Muconsäureester auf eine teilweise Umlagerung der Methylene III und IV während der thermischen Zersetzung zurückgeführt.

Als Acetylderivate mit 2 funktionellen Gruppen beanspruchen die 1-Butin-1,4-dicarbonensäure I und deren Ester in mehrfacher Hinsicht präparatives Interesse. Für die Darstellung von I gibt es in der Literatur jedoch nur einen einzigen Hinweis¹⁾. Danach gelangt man durch Chromsäureoxydation des 2-Hexin-1,6-diols in mäßiger Ausbeute zu I.



Über den Diäthylester von I liegen widerspruchsvolle Angaben vor. Nach KON und NANJI²⁾ handelt es sich bei dem „labilen“ Ester, den man durch

¹⁾ E. R. M. JONES, G. H. MANSFIELD u. M. C. WHITING, J. chem. Soc. (London) **1954**, 3208.

²⁾ G. A. R. KON u. H. R. NANJI, J. chem. Soc. (London) **1932**, 2557.

thermische Isomerisierung des FEIST-Säurediäthylesters³⁾ bei dessen langsamer Destillation unter Normaldruck erhält⁴⁾, um den Diäthylester von I. Gegen diese Struktur spricht das Fehlen einer für die unsymmetrisch substituierte C≡C-Bindung spezifischen Absorption im IR-Gebiet⁵⁾.

Zur Darstellung von I bzw. den entsprechenden Estern überprüften wir die vorgenannten Literaturangaben sowie die Anwendbarkeit eines von MÄRKL⁸⁾ beschriebenen Synthesepinzips (innermolekulare WITTIG-Reaktion von Triphenylphosphin-acylcarbomethoxy-methylen).

I. Zur Darstellung von I aus 2-Hexin-1,6-diol

Es gelang uns nicht, durch Chromsäureoxydation von 2-Hexin-1,6-diol¹⁾ I in reiner Form zu isolieren. Dagegen konnten wir den bisher nicht beschriebenen Dimethylester von I nach Veresterung des rohen Säuregemisches mit Diazomethan in 20–30proz. Ausbeute erhalten. Der Ester erwies sich gaschromatographisch rein. Sein UV-Spektrum ließ keine konjugierten, sein IR-Spektrum (Abb. 1) keine 1,2-ständigen Doppelbindungen erkennen. Eine charakteristische Bande bei 2240 cm⁻¹ zeigt die unsymmetrisch substituierte C≡C-Bindung an.

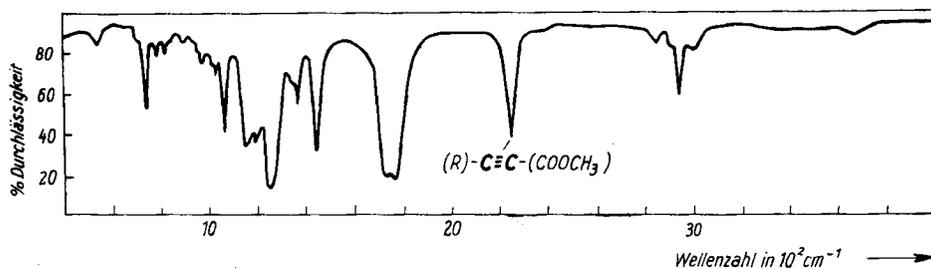
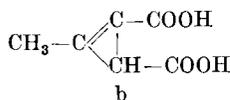
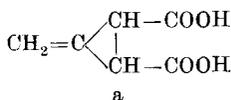


Abb. 1. IR-Spektrum des 1-Butin-1,4-dicarbon säuredimethylesters

³⁾ Nach M. G. ETTLINGER⁵⁾, A. T. BOTTINI u. J. D. ROBERTS⁶⁾ u. a. kommt der FEIST-Säure die Struktur der 1-Methylcyclopropan-trans-2,3-dicarbon säure (a) und nicht die von FEIST⁷⁾ angegebene Struktur der 1-Methylcyclopropen-2,3-dicarbon säure (b) zu.



⁴⁾ F. R. GOSS, C. K. INGOLD u. J. F. TORPE, J. chem. Soc. (London) **123**, 327 (1923).

⁵⁾ M. G. ETTLINGER, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5805 (1952).

⁶⁾ A. T. BOTTINI u. J. D. ROBERTS, J. org. Chemistry **21**, 1169 (1956).

⁷⁾ F. FEIST, Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 747 (1893); vgl. auch ²⁰⁾.

⁸⁾ G. MÄRKL, Chem. Ber. **84**, 3005 (1961).

Die relativ schlechte Ausbeute des Dimethylesters von I findet in den angewandten Oxydationsbedingungen eine Erklärung: Durch protonenkatalysierte Wasseraddition wird I rasch in die β -Keto adipinsäure übergeführt und unter den Reaktionsbedingungen zur Bernsteinsäure weiteroxydiert. Der bei der destillativen Aufarbeitung des Estergemisches erhaltene Anteil von über 50% d. Th. an Bernsteinsäuredimethylester spricht für diese Erklärung.

II. Zur Isomerisierung von FEIST-Säuredimethylester

Zur Überprüfung der Angaben von KON und NANJI²⁾ bzw. ETTLINGER⁵⁾ wurde FEIST-Säuredimethylester der langsamen Destillation bei Normaldruck unterworfen. Dabei fanden wir, daß der FEIST-Säureester in recht unübersichtlicher Weise isomerisiert. Im Destillat konnten gaschromatographisch neben unverändertem FEIST-Säuredimethylester zahlreiche Zersetzungs- bzw. Isomerisierungsprodukte nachgewiesen werden. Das gilt auch für ein „Isomerisierungsprodukt“, das durch Erhitzen von FEIST-Säuredimethylester bei 180° (10 Min.) und anschließende Vakuumdestillation gewonnen wurde.

Abb. 2 zeigt das Gaschromatogramm des zur Destillation eingesetzten FEIST-Säuredimethylesters, Abb. 3 das Chromatogramm des Destillates und Abb. 4 das Chromatogramm des aus dem FEIST-Säuredimethylester durch Erhitzen bei 180° und anschließende Vakuumdestillation erhaltenen Pro-

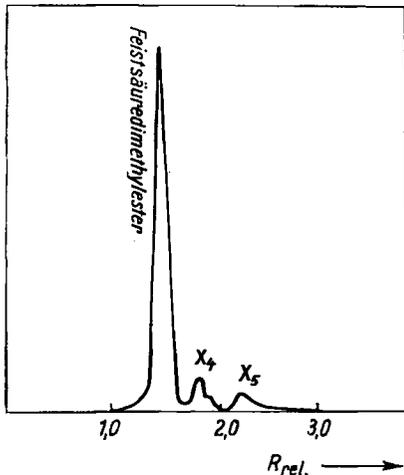


Abb. 2. Gaschromatogramm des FEIST-Säuredimethylesters ($n_D^{20} = 1,4668$ *)

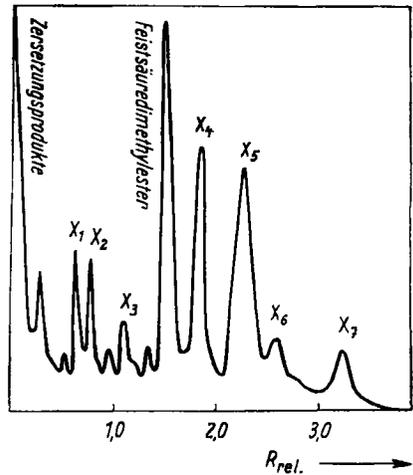


Abb. 3. Gaschromatogramm des durch Normaldruckdestillation von FEIST-Säuredimethylester erhaltenen Destillates ($n_D^{20} = 1,4270$ *)

*) $R_{rel.}$: bezogen auf Benzoesäuremethylester = 1; Säulenfüllung: Oxydwachs-Siliconöl auf Sterchamol; Arbeitstemperatur: 180°; Trägergas: Wasserstoff.

duktes. In Tab. 1 sind die relativen Retentionsvolumina des FEIST-Säuredimethylesters, der Hauptkomponenten des thermischen Isomerisierungsproduktes (Destillat) und des reinen Dimethylesters von I zusammengestellt.

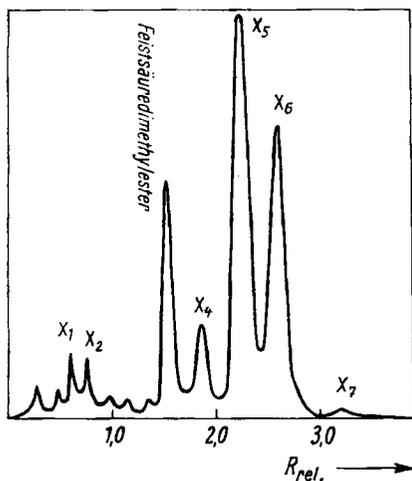


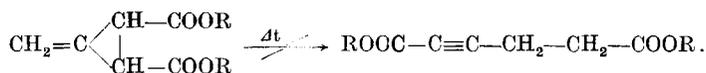
Abb. 4. Gaschromatogramm des FEIST-Säuredimethylesters nach thermischer Behandlung (180°/10 Min.)*)

Tabelle 1
Relative Retentionsvolumina des Dimethylesters von I, des FEIST-Säuredimethylesters und dessen Isomerisierungsprodukten*)

Bezeichnung der Substanz	R_{rel} *)
FEIST-Säuredimethylester	1,55
Dimethylester von I	3,48
Komponente X ₁	0,65
Komponente X ₂	0,75
Komponente X ₃	1,09
Komponente X ₄	1,84
Komponente X ₅	2,25
Komponente X ₆	2,56
Komponente X ₇	3,22

*) R_{rel} : bezogen auf Benzoesäuremethylester = 1; Säulenfüllung: Oxydwachs-Siliconöl auf Sterchamol; Arbeitstemperatur: 180°; Trägergas: Wasserstoff.

Würde bei der thermischen Isomerisierung des FEIST-Säuredimethylesters durch langsame Destillation unter Normaldruck der Dimethylester von I gebildet, so müßte in Abb. 3 und Abb. 4 bei $R_{rel} = 3,48$ eine Bande auftreten. Das Fehlen dieser Bande beweist eindeutig, daß bei der oben beschriebenen Isomerisierung des FEIST-Säureesters kein 1-Butin-1, 4-dicarbonsäureester entsteht:



Das Ergebnis stimmt mit der Feststellung von ETTLINGER⁵⁾ überein und widerlegt einwandfrei die Angaben von KON und NANJI²⁾, nach denen 1-Butin-1, 4-dicarbonsäureester auf diesem Wege gebildet werden sollen.

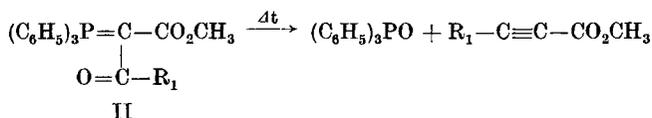
Die komplexe Zusammensetzung des Isomerisierungsproduktes läßt darüber hinaus Zweifel aufkommen, daß es sich bei dem in der Literatur mehrfach beschriebenen „labilen“ Ester^{4) 7) 9)} um eine chemisch einheitliche Substanz handelt.

⁹⁾ F. R. GOSS, C. K. INGOLD u. J. F. TORPE, J. chem. Soc. (London) **123**, 3342 (1923); *ibid.* **125**, 1927 (1924); *ibid.* **127**, 460 (1925).

III. Zur Darstellung der Ester von I durch innermolekulare WITTIG-Reaktion

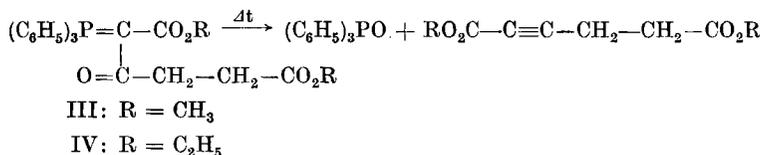
Auf der Suche nach einer für präparative Zwecke geeigneten Darstellungsmethode der Ester von I prüften wir das von MÄRKEL⁸⁾ zur Herstellung von α,β -Acetylen-carbonsäuren beschriebene und später von GOUGH und TRIPPETT¹⁰⁾ verallgemeinerte Syntheseprinzip der innermolekularen WITTIG-Reaktion unter Pyrolysebedingungen. Andere Verfahren, nach denen α,β -Acetylen-carbonsäuren im alkalischen Milieu freigesetzt werden¹¹⁾¹²⁾¹³⁾, wurden wegen der Isomerisierungstendenz der dabei gebildeten Säuren¹⁾¹³⁾ nicht in die Untersuchungen einbezogen.

Nach MÄRKEL⁸⁾ lassen sich Triphenylphosphin-acyl-carbomethoxymethylene II bei Temperaturen zwischen 220–260° ohne Bildung von Nebenprodukten zu Triphenylphosphinoxyd und substituierten Propiolsäuremethylestern zersetzen:



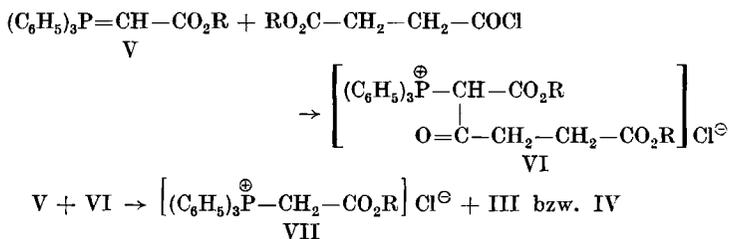
Unabhängig vom Rest R_1 konnten auf diese Weise zahlreiche substituierte Propiolsäuren nach der Verseifung in Ausbeuten zwischen 70 und 80% d. Th. dargestellt werden.

Infolgedessen war zu erwarten, daß man auf diesem Wege aus den entsprechenden Triphenylphosphin- $[\beta$ -carbalkoxy-propionyl]-carbalkoxy-methylenen III und IV den Dimethyl- bzw. Diäthylester von I in angemessener Ausbeute erhält.



Die Darstellung der gewünschten Methylene III und IV gelang auf 2 Wegen.

Methode 1: Durch Umsetzung der entsprechenden Triphenylphosphincarbalkoxy-methylene V mit Bernsteinsäurehalbesterchlorid in Benzol nach BESTMANN¹⁴⁾.



¹⁰⁾ S. T. D. GOUGH u. S. TRIPPETT, J. chem. Soc. (London) 1962, 2333.

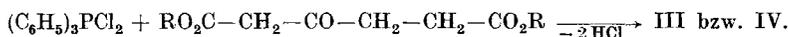
¹¹⁾ L. A. CARPINO, J. Amer. chem. Soc. 80, 555 (1958).

¹²⁾ J. C. CRAIG u. M. MOYLE, Proc. chem. Soc. 1962, 149.

¹³⁾ J. C. CRAIG u. M. MOYLE, Proc. chem. Soc. 1962, 282.

¹⁴⁾ H. J. BESTMANN, Tetrahedron Letters (London) 1960, 4, 7.

Methode 2: Durch Umsetzung von Triphenylphosphordichlorid mit β -Keto adipinsäureester in Benzol/Triäthylamin nach dem Verfahren von HORNER und OEDIGER¹⁵⁾



Zur Methode 1: Die Umsetzungen von Va ($\text{R} = \text{CH}_3$) und Vb ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) mit Bernsteinsäuremethyl- bzw. -äthylesterchlorid nahmen den erwarteten Verlauf¹¹⁾, führten jedoch nur in 50proz. (III) bzw. 60proz. (IV) Ausbeute zu den Triphenylphosphin-acyl-carbalkoxymethylenen III bzw. IV. Nach mehrmaligem Umkristallisieren bzw. Umfällen aus Äthylacetat/Petroläther wurden diese Verbindungen als farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 119° (III) bzw. $96,5^\circ$ (IV) erhalten. Die gegenüber der Herstellung anderer Methylene⁸⁾¹⁴⁾ geringen Ausbeuten sind auf die verlustreichen Reinigungen der rel. stark verunreinigten Rohprodukte¹⁶⁾ zurückzuführen.

Zur Methode 2: Bei den Syntheseversuchen von III und IV wurden schmutzig-gelbbraune Rohprodukte erhalten, aus denen die Methylene III und IV nur unter großen Verlusten analysen- und schmelzpunktsrein isoliert werden konnten (III: Schmp. $118-119^\circ$, Ausbeute etwa 35% d. Th.; IV: Schmp. $95,5-96,5^\circ$, Ausbeute etwa 40% d. Th.).

Die Zersetzung der Methylene III und IV wurde bei Temperaturen zwischen 220° (Anfang) und 260° (Ende) in Argonatmosphäre durchgeführt. Zur schonenden Behandlung der Zersetzungsprodukte wurde bei sämtlichen Versuchen ein Vakuum zwischen 3 und 12 Torr eingehalten.

Nach der Aufarbeitung der rohen Pyrolyseprodukte wurden aus III etwa 30% d. Th., aus IV etwa 35% d. Th. einer Esterfraktion erhalten. Obwohl die aus den Elementaranalysen dieser Fraktionen berechneten Werte für C, H und O mit denen für den Dimethyl- bzw. Diäthylester von I übereinstimmten, wurde bei mehrstündigem Stehen im Kühlschrank bei -10° und Wiedererwärmung auf 5 bis 10° eine teilweise Kristallisation beobachtet. Der Brechungsindex der Dimethylesterfraktion aus III wich sowohl vor ($n_D^{20} = 1,4696$) als auch nach der Abscheidung des Kristallbreies ($n_D^{20} = 1,4646$) erheblich von dem Brechungsindex des reinen Dimethylesters von I ($n_D^{20} = 1,4580$) ab. Die Analysenwerte von Flüssigkeit und Kristallbrei zeigten Übereinstimmung mit einer Verbindung der Summenformel $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$ bzw. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$.

Diese Beobachtungen sprachen für das Vorliegen von 2 oder mehr isomeren Verbindungen in den durch innermolekulare WITTIG-Reaktion erhaltenen Esterfraktionen.

¹⁵⁾ L. HORNER u. H. OEDIGER. Chem. Ber. 91, 437 (1958).

¹⁶⁾ Neben der Reaktion gemäß Methode 1 scheint im vorliegenden Falle eine Nebenreaktion abzulaufen. Bei einigen Ansätzen schied sich nur wenig oder kein VII aus. Einengen des Filtrates im Vakuum führte zu spontaner Kristallisation. Die Kristalle schmolzen scharf bei 155° , ihre Identifizierung steht noch aus.

Damit stimmt auch das IR-Spektrum der aus III gewonnenen Esterfraktion überein (Bande 2240 cm^{-1} für $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung; Banden 1600 und 840 cm^{-1} für konjugierte $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen). 1,2-Dien-Strukturen waren nicht zu erkennen.

UV-spektroskopische Untersuchungen bestätigten das Vorhandensein von Muconsäureestern und ermöglichten durch Vergleich mit reinen trans, trans-Muconsäureestern deren Gehaltsbestimmung in den Esterfraktionen.

Die Ergebnisse der gaschromatographischen Untersuchungen von jeweils 2 Esterfraktionen aus III und IV sind den Tab. 2 und 3 zu entnehmen.

Die überraschenderweise beobachtete Bildung der Muconsäureester bei der Pyrolyse von III und IV ließen uns nach einer Erklärung für dieses ab-

Tabelle 2

Gaschromatographische Analysen zweier aus III unter vergleichbaren Bedingungen hergestellten Esterfraktionen*)

Nr. d. Komponente	$R_{\text{rel}}^*)$		% - Gehalt		Bezeichnung der Komponente
	Fr. (a ₁)	Fr. (b ₁)	Fr. (a ₁)	Fr. (b ₁)	
1	3,45	3,48	74,5	79	Dimethylester von I trans, trans-Muconsäuredimethylester
2	2,95	2,97	14	9,5	
3	2,44	2,49	2	2,5	(cis, trans-Muconsäuredimethylester ?)
4	2,07	2,10	8	6	cis, cis-Muconsäuredimethylester
div. Komponenten (≥ 5)	div.	div.	1,5	3	(?)

*) R_{rel} : bezogen auf Benzoessäuremethylester = 1; Säulenfüllung: Oxydwachs-Siliconöl auf Sterchamol; Arbeitstemperatur: 180° ; Trägergas: Wasserstoff.

Tabelle 3

Gaschromatographische Analysen zweier aus IV unter vergleichbaren Bedingungen hergestellten Esterfraktionen*)

Nr. d. Komponente	$R_{\text{rel}}^*)$		% - Gehalt		Bezeichnung der Komponente
	Fr. (c ₁)	Fr. (d ₁)	Fr. (c ₁)	Fr. (d ₁)	
1	5,40	5,45	63	69	Diäthylester von I trans, trans-Muconsäurediäthylester
2	4,80	4,82	23	20	
3	3,50	3,56	3	5	cis, cis-Muconsäurediäthylester
div. Komponenten (≥ 3)	div.	div.	11	6	?

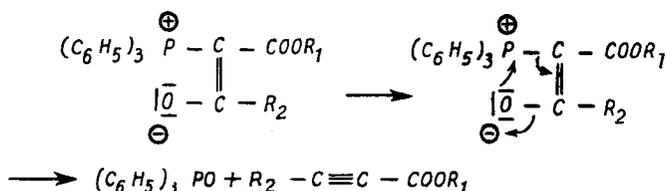
*) R_{rel} : bezogen auf Benzoessäuremethylester = 1; Säulenfüllung: Oxydwachs-Siliconöl auf Sterchamol; Arbeitstemperatur: 180° ; Trägergas: Wasserstoff.

Tabelle 4

CO-Valenzschwingungsbanden einiger Triphenyl-phosphin-acyl-carbalkoxy-methylene (vermessen als KBr-Preßlinge)

Verbindung	CO-Valenzschwingung (cm ⁻¹)		Lit.
	der mit gekennzeichneten Estergruppe	der isolierten Carbonylgruppe	
$\begin{array}{c} (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}-\boxed{\text{CO}_2\text{CH}_3} \quad (\text{III}) \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array}$	1670	1555	—
$\begin{array}{c} (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}-\boxed{\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5} \quad (\text{IV}) \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	1663	1567	—
$\begin{array}{c} (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	1661	1565	8)
$\begin{array}{c} (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	1669	1546	8)

Neben der Bildung der 1-Butin-1,4-dicarbonsäureester nach folgendem Schema



könnte so die Entstehung der Muconsäureester durch Umlagerung der Triphenylphosphin- $[\beta$ -carbalkoxy-propionyl]-carbalkoxymethylene während der Pyrolyse erklärt werden.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit dem UR 10 des VEB Carl Zeiss Jena, die Gaschromatogramme mit einem Chromatographen der Fa. W. Giede aufgenommen. Die angegebenen Schmelzpunkte sind korrigiert.

1. Darstellung des 1-Butin-1,4-dicarbonsäuredimethylsters

Aus Tetrahydrofurfurylalkohol wurde über die Stufen Tetrahydrofurfurylchlorid¹⁷⁾ (Ausbeute 75% d. Th.), 4-Pentin-1-ol¹⁸⁾ (Ausbeute 85% d. Th.), 2-Hexin-1,6-diol¹⁹⁾ (Ausbeute: 32% d. Th.) hergestellt.

¹⁷⁾ Org. Synth. **25**, 84 (1945).

¹⁸⁾ Org. Synth. **33**, 68 (1953).

¹⁹⁾ R. PAUL u. S. TOHELITCHEFF, Bull. Soc. chim. France **1953**, 417.

a) Oxydation des 2-Hexin-1,6-diols¹⁾: 9 g 2-Hexin-2,6-diol wurden in 75 ml Aceton gelöst und bei 10° unter Rühren und Kühlen innerhalb von 30 Minuten 100 ml 6n-Chromsäure in 12n H₂SO₄ zugetropft. Bei Zimmertemperatur wurde 1 Stunde nachgerührt, das Aceton im Vakuum abgezogen und mit Äther mehrfach extrahiert. Durch Zugabe von Petroläther schied sich das rohe Säuregemisch aus (Ausbeute zwischen 30–60% d. Th. bezogen auf I). Schmp. zwischen 130 und 145° (je nach Ansatz).

b) Veresterung des Säuregemisches: Das Säuregemisch wurde in absolutem Äther gelöst und allmählich mit einem Überschuß an ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur belassen, der Äther abgezogen und der Rückstand destilliert. Aus 9 g 2-Hexin-1,6-diol wurden zwischen 1,2 und 1,8 g Dimethylester von I ($n_D^{20} = 1,4580$, $Kp_{3,5} = 113-115^\circ$) erhalten; d. s. 20–30% d. Th. (IR-Spektrum s. Abb. 1).

C₈H₁₀O₄ (170,2) ber.: C 56,46 H 5,92; gef.: C 56,51 H 6,02.

Der Vorlauf ($Kp_{3,5} = 63-112^\circ$) bestand neben Dimethylester von I (~20%) vornehmlich aus Bernsteinsäuredimethylester und machte die Hauptmenge (bis zu 70%) des Destillates aus.

2. Darstellung und Isomerisierung des FEIST-Säuredimethylesters

a) Die Darstellung des FEIST-Säuredimethylesters erfolgte aus Isodehydracetsäure über Monobrom-isodehydracetsäure nach FEIST⁷⁾ 20). $Kp_{12,5} = 112^\circ$ (Lit. $Kp_{20} = 122^\circ$), $n_D^{20} = 1,4668$ (Lit. $n_D^{20} = 1,4672$).

Zur gaschromatographischen Reinheitsprüfung vgl. Abb. 2.

b) 2 g FEIST-Säuredimethylester wurden unter Normaldruck langsam destilliert. Dabei gingen 0,6 g eines schwach gelbbraunen Destillates vom $n_D^{20} = 1,4270$ über. Das Ergebnis der gaschromatographischen Untersuchung dieses isomerisierten Produktes ist in Abb. 3 dargestellt.

c) 3,5 g FEIST-Säuredimethylester wurden 10 Minuten bei etwa 180° erhitzt und nach dem Abkühlen das gelblich gefärbte Produkt unter vermindertem Druck destilliert. Es wurden etwa 2,5 g Destillat erhalten ($Kp_{20} = 140-145^\circ$).

Das Gaschromatogramm dieses Destillates zeigt Abb. 4.

3. Darstellung der Triphenylphosphin-[\beta-carbalkoxy-propionyl]-carbalkoxymethylene III und IV

a) Methode 1: 40,5 g (120 mMol) Triphenylphosphin-carbomethoxy-methylen²¹⁾ und 9 g (60 mMol) Bernsteinsäuremethylesterchlorid²²⁾ wurden nach BESTMANN¹⁴⁾ in Benzol umgesetzt, das ausgeschiedene Phosphoniumsalz abfiltriert und das Benzol im Vakuum abgezogen. Der Rückstand bestand aus braunen Kristallen, die mehrmals in Äthylacetat gelöst und mit leichtem Petroläther in der Kälte (–10°) wieder ausgefällt wurden.

Es wurden 27,3 g III (= 50% d. Th.) vom Schmp. 119° in Form großer weißer Kristalle erhalten¹⁶⁾.

C₂₆H₂₅O₅P (448,5) ber.: C 69,64 H 5,62; gef.: C 70,00 H 5,64.

²⁰⁾ F. FEIST, Liebigs Ann. Chem. **436**, 125 (1924).

²¹⁾ G. WITTIG u. U. SCHÖLTKOPF, Chem. Ber. **87**, 1326 (1954).

²²⁾ C. D. NENITZESCU, E. CIORANESCU u. V. PRZEMETZKY, Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 314 (1940).

IV wurde in analoger Weise in etwa 60proz. Ausbeute erhalten. Schmp. 96,5°.

$C_{28}H_{28}O_5P$ (476,5) ber.: C 70,58 H 6,13; gef.: C 70,65 H 6,03.

b) Methode 2: Nach HORNER und OEDIGER¹⁵⁾ wurden 19,74 g (0,075 Mol) Triphenylphosphin²³⁾ in 210 ml absolutem Benzol gelöst und nacheinander unter Feuchtigkeitsausschluß tropfenweise bei 0° 5,4 g (0,075 Mol) Chlor in absolutem CCl_4 (42 ml), 18,3 g (0,18 Mol) Triäthylamin in 60 ml absolutem Benzol und schließlich 14,1 g (0,075 Mol) β -Keto adipinsäuredimethylester in 60 ml Benzol zugegeben.

Unter Rühren wurde 10–25 Minuten zum Sieden erhitzt, die rotorange Lösung nach dem Abkühlen vom ausgeschiedenen Triäthylaminhydrochlorid befreit und das Benzol auf dem Wasserbad unter Wasserstrahlvakuum abgezogen. Die abgeschiedenen rotbraunen Kristalle wurden in Äthylacetat gelöst, bis zur Trübung mit Petroläther versetzt und 12 Stunden bei -15° stehengelassen. Es schieden sich große weiße Kristalle ab, die z. T. mit einer braunen Schicht (harzige Produkte) überzogen waren. Durch mehrfaches Umfällen wurden 11,8 g III (= 35% d. Th.) vom Schmp. 118–119° erhalten.

$C_{26}H_{26}O_5P$ (448,5) ber.: C 69,64 H 5,62; gef.: C 69,98 H 5,83.

IV konnte auf diesem Wege in etwa 40proz. Ausbeute hergestellt werden. Schmp. 95,5–96,5°.

$C_{28}H_{28}O_5P$ (476,5) ber.: C 70,58 H 6,13; gef.: C 70,53 H 6,13.

4. Zersetzung der Methylene III und IV und Aufarbeitung der Zersetzungsprodukte

Die Zersetzungen wurden in Argonatmosphäre bei Drücken zwischen 3 und 12 Torr in einem Mikrozweihalskölbchen, das mit einem 2teiligen absteigenden Kühler (Luft- und Wasserkühlung) versehen war, durchgeführt. Bei sämtlichen Versuchen wurden die „Methylene“ III bzw. IV in einem Metallbad aufgeschmolzen, auf 220° erhitzt und die Temperatur über 2 Stunden langsam auf 260° gesteigert.

a) Aus 2mal 4 g III (Schmp. 119°) wurden insgesamt 1,43 g Zersetzungsprodukt erhalten, aus denen nach destillativer Aufarbeitung 0,93 g (= 30,5% d. Th.) einer Dimethylesterfraktion (a_1) in Form einer nahezu farblosen Flüssigkeit ($Kp_{2,5} = 109-113^\circ$; $n_D^{20} = 1,4696$) gewonnen wurden (vgl. Tab. 2).

$C_8H_{10}O_4$ (170,2) ber.: C 56,46 H 5,92; gef.: C 56,64 H 6,11.

Die Dimethylesterfraktion (a_1) kristallisierte im Kühlschrank (-10°) teilweise. Nach Erwärmen auf $5-10^\circ$ wurde der Kristallbrei abgetrennt (a_2) und vom Filtrat (a_3) der Brechungsindex zu $n_D^{20} = 1,4646$ bestimmt.

Die Elementaranalysen von (a_2) und (a_3) stimmten innerhalb der Fehlergrenzen überein.

(a_2): $C_8H_{10}O_4$ (170,2) ber.: C 56,46 H 5,92; gef.: C 56,43 H 6,07;

(a_3): $C_8H_{10}O_4$ (170,2) ber.: C 56,46 H 5,92; gef.: C 56,49 H 6,15.

b) In einem Parallelversuch wurden aus 3mal 4 g III (Schmp. 118–119°) 1,86 g Zersetzungsprodukt erhalten, das nach der destillativen Aufarbeitung 1,0 g (= 21,7% d. Th.) der Dimethylesterfraktion (b_1) lieferte ($n_D^{20} = 1,4678$). Zur Zusammensetzung vgl. Tab. 2.

²³⁾ J. DODONOW u. H. MEDOX, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 910 (1928).

c) Aus 3mal 5 g IV (Schmp. 96,5°) wurden 2,75 g Zersetzungsprodukt und daraus 2,16 g (= 34,6% d. Th.) Diäthylesterfraktion (c₁) in Form einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit (Kp.₁₃ = 145°; n_D²⁰ = 1,4691) gewonnen (vgl. Tab. 3).

C₁₀H₁₄O₄ (198,2) ber. C 60,60 H 7,12; gef.: C 60,83 H 6,92.

d) Aus 3mal 5 g IV (Schmp. 91–95°) wurden in einem Parallelversuch 1,56 g (= 25% d. Th.) Diäthylesterfraktion (d₁) vom Kp._{13,5} = 145–146°; n_D²⁰ = 1,4654 erhalten (vgl. Tab. 3).

C₁₀H₁₄O₄ (198,2) ber.: C 60,60 H 7,12; gef.: C 60,48 H 7,10.

5. Darstellung der Muconsäureester

a) trans, trans-Muconsäuredimethylester²⁴): trans, trans-Muconsäure (aus α,α'-Dibromadipinsäure) wurde mit Methanol in Gegenwart von HCl verestert. Weiße Nadeln vom Schmp. 158°.

b) trans, trans-Muconsäurediäthylester²⁵): trans, trans-Muconsäure wurde durch PCl₅-Behandlung in das Säurechlorid übergeführt und mit Äthanol umgesetzt. Weiße Kristalle (aus Äthanol). Schmp. 61,5–62,5°.

c) cis, cis-Muconsäuredimethylester²⁶): Die aus Phenol und 13,5proz. Peressigsäure dargestellte cis, cis-Muconsäure wurde in Äther mittels ätherischer Diazomethanlösung verestert. Schmp. 73–74°.

d) cis, cis-Muconsäurediäthylester²⁷): 1,5 g cis, cis-Muconsäure wurden mit 180 ml einer äthanolischen HCl-Lösung (5proz.) zusammengegeben und 48 Stunden im Kühlschrank bei +2° aufbewahrt. Danach wurde vom Unlöslichen abfiltriert, das Filtrat im Vakuum eingengt und die dabei ausgeschiedenen Kristalle 2mal aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 48–49°.

6. Versuche zur thermischen Isomerisierung des Dimethylesters von I

a) 1 g Dimethylester von I (n_D²⁰ = 1,4580) wurde über 10 Minuten in einem Ölbad einer Temperatur zwischen 200 und 220° im offenen Gefäß ausgesetzt. Dabei färbte sich der Ester gelbbraun. Das auf diese Weise behandelte Produkt erwies sich gaschromatographisch einheitlich und besaß einen n_D²⁰ = 1,4596.

b) 2 g Dimethylester von I (n_D²⁰ = 1,4580) wurden zusammen mit 0,2 g Triphenylphosphinoxyd in ein Röhrchen eingeschmolzen, auf 220° erhitzt und die Probe 5 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Nach dem Abkühlen wurde das bräunliche Produkt destilliert. Das Destillat (~1,2 g) besaß einen n_D²⁰ = 1,4585. Im Gaschromatogramm konnte keine Veränderung festgestellt werden.

²⁴) K. VOGT, Mitt. aus dem Schlesischen Kohlenforschungsinstit. d. Kaiser Wilhelm-Ges. 2, 69 (1925).

²⁵) P. C. GUHA u. D. K. SANKARAN, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 2109 (1937).

²⁶) J. A. ELVIDGE, R. P. LINSTAD, B. A. ORKIN, P. SIMS u. a., J. chem. Soc. (London) 1950, 2228.

²⁷) Vgl. J. A. ELVIDGE, R. P. LINSTAD, B. A. ORKIN, P. SIMS u. a., J. chem. Soc. (London) 1950, 2235.

Herrn Dipl.-Chem. D. ZSCHUMMEL, Leuna, sind wir für experimentelle Mitarbeit, Herrn Chem.-Ing. H. SCHMIDT, Leuna, für die gaschromatographischen Untersuchungen zu Dank verpflichtet.

Leipzig und Leuna, Institut für organische Chemie der Karl-Marx-Universität und VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Abt. Petrolchemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Dezember 1964.