Über die Fähigkeit der ω - ω -Paraffintetrakarbonsäureester zur Ringschließung;

von

A. Kötzt.

Durch die von mir in Gemeinschaft mit den Herren Spieß und Stalman unternehmenen Untersuchungen über die Fähigkeit des s-Äthantetrakarbonsäureesters und des ω - ω -Propantetrakarbonsäureesters zur Bildung karbocyclischer Verbindungen haben einige noch offene Fragen über die Verwendung der ω - ω -Tetrakarbonsäureester bei den Studien über Ringschließung ihre Beantwortung gefunden. Im folgenden soll daher das Verhalten der Dinatrium- ω - ω -Tetrakarbonsäureester,

zu den Halogenen, Methylendihalogeniden und ω - ω -Polymethylendihalogeniden, die im Sinne folgender Gleichungen mit den Estern in Reaktion treten sollten,

näher erörtert werden.

Äthantetrakarbonsäureester.

Der Äthantetrakarbonsäureester,

oder seine Dinatriumverbindung werden durch Halogene in den Dikarbintetrakarbonsäureester übergeführt,

Nach Versuchen von Kötz, Spieß, Stalman führt Methylenjodid bei 130° die Dinatriumverbindung in 1,1,2,2-R-Trimethylentetraester,

über. Bei Anwendung von Methylenchlorid¹⁾ ging die Ausbeute zurück. Bei der Reaktion mit Äthylidenjodid und Chloracetol

resultierten Bernsteinsäureester; Benzalchlorid¹⁾ und Dichloressigester¹⁾ traten mit dem Ester nicht in Reaktion, sondern verwandelten sich in Benzylidendiäthylester bzw. Oxalester.

Äthylenbromid²⁾ und Äthylenchlorid²⁾ bildeten nicht, wie erwartet, den 1,1,2,2-R-Tetramethylentetrakarbonsäureester,

sondern gingen schon bei Temperaturen unter 100° vollständig unter Halogenwasserstoffabspaltung in Vinylbromid bzw. -chlorid oder Acetylen über, ohne irgendwie mit dem Ester in Reaktion zu treten. Die geringe Beweglichkeit der charakteristischen Wasserstoffatome im Ester erfordert bei Alkylierungsversuchen Temperaturen über 100° , dabei werden jedoch die Dihalogenide nach den bereits oben erwähnten Richtungen zerlegt.

Das unter den angewandten Versuchsbedingungen auch bei höheren Graden beständigere Trimethylenbromid²⁾ ließ sich mit dem Ester zu dem erwarteten 1,1,2,2-R-Pentamethylentetraester,

verknüpfen.

Mit 1,4-, 1,5-, 1,6-Dibromiden der Fettreihe Versuche anzustellen, mußte unterbleiben, da deren Darstellung zu kost-

¹⁾ Kötz u. Stalman, dies. Journ. [2] 68, 169.

²⁾ Kötz u. Spiess, dies. Journ. [2] 68, 154.

spielig und zeitraubend ist. v. Baeyer¹⁾ gelangte mittels des o -Xylylenbromides

zu dem Tetrahydronaphtalintetrakarbonsäureester,

Die 1,5- und 1,6-Dibromide Meta- und Paraxylylenbromid²⁾ konnten nicht zur Bildung der entsprechenden 6,7- und 6,8-Ringe verwendet werden, da sie unter den gewählten Versuchsbedingungen in den m - und p -Xylylenäther $\text{CH}_4(\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ übergeführt wurden.

ω - ω -Propantetrakarbonsäureester.

Der Propantetrakarbonsäureester läßt sich mit Halogen^{3,4)} und Methylenjodid⁴⁾ in den 1,1,2,2-R-Trimethylen-tetraester,

und 1,1,3,3-R-Tetramethylen-tetrakarbonsäureester,

überführen. Die Beweglichkeit der eigenartigen Wasserstoffatome im Propantetraester ist zwar, wie aus den Alkylierungsversuchen hervorgeht, etwas größer, als wie die derer im Äthantetraester, aber dennoch zersetzten sich bei den verwendeten Temperaturen Äthylenbromid²⁾ und Äthylenchlorid²⁾ ohne mit dem Ester in Reaktion zu treten.

¹⁾ Ber. 17, 449. ²⁾ Spiess, a. a. O. und Diss.

³⁾ Perkin, Ber. 19, 1056.

⁴⁾ Guthzeit u. Dressel, Ann. Chem. 256, 194, 198.

Der 1,1,3,3-R-Pentamethylentetrakarbonsäureester läßt sich demnach nicht mittels des Propanetraesters gewinnen; Trimethylenbromid hingegen führt nach Perkin und Prentice¹⁾ zum Hexamethylen-1,1,3,3-tetraester,

Zu einem 6,7-Doppelring gelangte Spieß²⁾ bei der Einwirkung von o-Xylylenbromid auf den Ester,

ω - ω -Butantetrakarbonsäureester,

Halogen, Methylenjodid und Äthylenbromid reagieren mit diesem Ester bei Temperaturen unter 100°, was für eine Beweglichkeit der charakteristischen Wasserstoffatome im Ester spricht, die sich wieder der im Malonester nähert oder ihr gleichkommt. Auf diese Weise gelangte Perkin zur R-Tetramethylen-1,1,2,2-tetrasäure³⁾, Pospischill⁴⁾ zur R-Pentamethylen-1,1,3,3-tetrasäure und Perkin⁵⁾ zur R-Hexamethylen-1,1,4,4-tetrasäure.

ω - ω -Pentantetrakarbonsäureester,

Durch Halogen und Methylenjodid glückte Perkin mittels dieses Esters die Synthese des R-Pentamethylen-1,1-2,2-tetraesters⁶⁾ und des R-Hexamethylen-1,1,3,3-tetrasäureesters⁷⁾.

Über das Verhalten von ω - ω -Hexantetraestern der Fettreihe kann nichts ausgesagt werden, da deren Herstellung

¹⁾ Ber. 25, R. 274.

²⁾ Dissert.

³⁾ Ber. 26, 2244.

⁴⁾ Das. 31, 1950.

⁵⁾ Centralbl. 1892, I, 435.

⁶⁾ Ber. 18, 3247.

⁷⁾ Chem. Soc. 59, 803.

bisher nicht gelungen ist. Herwath und Perkin¹⁾ erhielten bei der Einwirkung von Tetramethylenbromid auf Mononatriummalonester nicht den gewünschten ω - ω -Hexantetrakarbonsäureäther, sondern nur 1,1-R-Pentamethylen-dikarbonsäureäther, da die Reaktion gemäß des Schemas:

verläuft.

Colmann und Perkin²⁾ hatten bei Verwendung von Methyltetramethylenbromid, $\text{CH}_3.\text{CHBr}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{Br}$, ebenfalls nur Methylpentamethylen-dikarbonsäureäther gewonnen. Unsere Kenntnisse über die Fähigkeit von ω - ω -Hexantetrastern beschränken sich auf die Kuppelung des Dinatrium- α -Xylylendimalonsäureesters,

mittels Jod zu dem Tetrahydronaphthalintetrakarbonsäureester.

Der ω - ω -Heptantetrakarbonsäureäther³⁾ und ω - ω -Oktantetrakarbonsäureäther⁴⁾ eignen sich nach Angaben Perkins ebenso wenig zur Schließung sieben- und achtegliedriger Ringe, wie die von Kipping⁵⁾ in den Kreis der Untersuchung gezogenen m- und p-Xylylendimalonsäureester.

¹⁾ Ber. 26, 2246.

²⁾ Chem. Soc. 1888, S. 185.

³⁾ Ber. 26, 2250.

⁴⁾ Das. 27, R. 736.

⁵⁾ Das. 21, 32.

Berichtigungen

zu der Abhandlung von Edinger und Ritsema. (Heft 13. 14).

S. 73 Zeile 9 v. u. lies oder statt und.

S. 73 letzte Zeile lies Natriumhypochlorit statt Natriumhypochlorid.

S. 74 Zeile 16 u. 15 v. u. lies das Halogen in den aromatischen Kern selbst substituierend eingetreten war.

S. 75 Zeile 15 v. u. lies $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NSeC}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2$ st. $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NSeC}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2$.

S. 77 Zeile 18 v. ob. lies Äthylmerkaptan statt Methylmerkaptan.

S. 78 Zeile 4 v. ob. lies $(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NSC}_6\text{H}_5\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ statt $(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NSC}_6\text{H}_5\text{HCl})\text{PtCl}_4$.

S. 82 in der Gleichung ist vor $\text{HCl} +$ zu setzen.

S. 85 Zeile 6 v. ob. lies $[\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NSC}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{HCl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$ statt $(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NSC}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{HCl})\text{PtCl}_4$.

S. 87 unten ist in die Formel des Akridylsulfids N st. H einzusetzen.

S. 94 Zeile 15 v. ob. und S. 97 Zeile 6 v. ob. ist in die Formeln der Pikrate die richtige Formel der Pikrinsäure $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ einzusetzen.

S. 97 Zeile 6 u. 10 v. u. lies leicht statt bequem.

S. 98 Zeile 17 v. ob. lautet die Formel: $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NSe}$.